



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ
ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΣΦΗΚΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ
ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ: ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΣΦΗΚΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης του κ. Αθανασίου Σφήκα: 21.01.2013

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 21.01.2013

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπουσα

Αγγελική Λεκάτου, Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

Ιωάννης Παναγιωτόπουλος, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,

Αλέξανδρος Καράντζαλης, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 21.01.2013

«Συστήματα βασισμένα σε πολύπλοκα μεταλλικά κράματα αλουμινίου: ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επιφανειακές ιδιότητες».

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 18.05.2017

1. Αγγελική Λεκάτου, Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
2. Ιωάννης Παναγιωτόπουλος, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
3. Αλέξανδρος Καράντζαλης, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
4. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
5. Θεόδωρος Ματίκας, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων,
6. Νικόλαος Μιχαηλίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ.
7. Αλκιβιάδης Παϊπέτης, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 29.06.2017

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής

Ξανθή Τουτουτζόγλου

Στη μητέρα μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	15
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	17
ABSTRACT	21

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ- ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ	25
1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	27
1.3 ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ	29
1.4 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	31
1.4.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	31
1.4.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	37
1.5 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	39
1.5.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	39
1.5.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

2.1 ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	55
2.1.1 ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ	60
2.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3- ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

3.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	79
3.1.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ	80
3.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΗΤΡΑΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ	83

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4- ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	103
4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	104
4.2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΥΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	104
4.2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ	105
4.2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΚΟΝΕΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	108
4.3 ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	109
4.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ	111
4.5 ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΜΕ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ	112
4.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ	113
4.7 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ	114
4.8 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ	115
4.9 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ	123

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	128
----------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co

5.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	131
5.1.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co	131
5.1.2 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΧΥΤΕΥΣΗ	132
5.1.3 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ	135
5.1.4 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΚΟΝΕΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ	138
5.1.5 ΠΟΡΩΔΕΣ- ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ- ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co	141
5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl	142
5.2.1 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΑΙ-7%Co- ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΑ ΚΡΑΜΑΤΑ	142

5.2.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ- ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑΣ	148
5.2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co	154
5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co	157
5.3.1 ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ	157
5.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ Al_9Co_2 ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co	159
5.3.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΙ-7%Co	164
5.3.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΨΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΑΣ	168
5.3.5 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ	170

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

6.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ	177
6.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ	178
6.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ	186
6.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ- ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ- ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ	188

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7- ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

7.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl	193
7.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl	197
7.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl	200
7.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl	204
7.5 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN	212
7.6 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8- ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

8.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄	219
8.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄	224
8.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄	227
8.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄	234
8.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄	243
8.6 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄	254

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9- ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

9.1 ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ	259
9.2 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΙΧΝΩΝ ΦΘΟΡΑΣ	263
9.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΨΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΑΣ	270
9.4 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΡΙΒΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ	276
9.5 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ	279

ΜΕΡΟΣ ΤΕΤΑΡΤΟ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

10.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ AI-7%Co	285
10.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	

ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ	286
10.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl	287
10.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H ₂ SO ₄	288
10.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ	289

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11- ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

11.1 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	291
---	-----

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ολοκληρώνοντας την διδακτορική μου διατριβή θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσά μου, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αγγελική Γ. Λεκάτου, για την ανάθεση του θέματος, τη συνεργασία και την καθοδήγησή της. Τα οχτώ χρόνια της παραμονής μου στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, έδειξε εμπιστοσύνη στο πρόσωπό μου, ενθάρρυνε κάθε μου προσπάθεια και πάνω απ' όλα με δίδαξε να δουλεύω συστηματικά.

Σημαντικότερη ήταν η συμβολή του Επίκουρου Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αλέξανδρου Καράντζαλη στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Σα μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, αλλά και σα μέλος του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, είχαμε συνεχή αλληλεπίδραση και συνέβαλε τα μάλα με τις συμβουλές και τις οδηγίες του στην περάτωση αυτής της διατριβής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τον κ. Ιωάννη Παναγιωτόπουλο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής για τη συνεργασία μας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Μιχαήλ Καρακασίδη, τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Θεόδωρο Ματίκα, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του ΑΠΘ κ. Νικόλαο Μιχαηλίδη, τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αλκιβιάδη Παϊπέτη. Όλοι τους με τις συμβουλές τους και την καλόπιστη κριτική τους συνέβαλαν στη βελτίωση της παρούσας διατριβής.

Πολύ σημαντική ήταν η συμβολή των μελών του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Εμμανουήλ Γεωργάτη και του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Σπυρίδωνα Κλεφτάκη. Αμφότεροι βοήθησαν ιδιαίτερα τόσο σε επιστημονικά θέματα αλλά και σε πρακτικά και οργανωτικά ζητήματα που προέκυψαν. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Σιούλα και τον Δρ. Κωνσταντίνο Λέντζαρη για τη βοήθειά τους και την εποικοδομητική συνεργασία μας.

Η περάτωση μια διδακτορικής διατριβής απαιτεί την αλληλεπίδραση με πολλούς προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές. Είχα την τύχη να συνεργαστώ με αξιόλογους συναδέλφους, όπως η υπ. Διδάκτωρ Ανθούλα Πούλια και η υπ. Διδάκτωρ Σοφία Τσούλη που με βοήθησαν και είχαμε άψογη συνεργασία. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους υπ. Διδάκτορες του εργαστηρίου Μηχανικής Συνθέτων και Ευφυών Υλικών, Κυριακή Τσίρκα,

Δημήτριο Μπέκα, Δημήτριο Μπαλτζή για τη βοήθειά τους. Η υπ. Διδάκτωρ Κυριακή Τσίρκα είχε την ευγενή καλοσύνη να με βοηθήσει με τις μετρήσεις της φασματοσκοπίας Raman. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές που συνεργαστήκαμε στα πλαίσια του συγκεκριμένου ερευνητικού αντικειμένου, τη Μαρία Παπαδημητρίου, τον Αλέξανδρο Μπάρμπα, τον Αλέξανδρο Ντουμάζιο, τον Αλέξανδρο Καντεράκη, τη Χριστίνα Πέτσα, τον Νικόλαο Βαρετιμίδη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και υπ. Διδάκτορες που γνώρισα, αλληλεπίδρασα μαζί τους και μοιραστήκαμε σκέψεις και συμβουλές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολύπλοκα μεταλλικά κράματα αποτελούν μια νέα κατηγορία μεταλλικών υλικών που χαρακτηρίζονται από πολύπλοκη μικροδομή, πολύ μεγάλες μοναδιαίες κυψελίδες και μεγάλο αριθμό ατόμων ανά μοναδιαία κυψελίδα. Εμφανίζουν ελκυστικές ιδιότητες, όπως υψηλή σκληρότητα, χαμηλό συντελεστή τριβής, υψηλή αντίσταση σε οξειδωση κ.α. Παρόλα αυτά, η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη λόγω της χαμηλής ολκιμότητας που εμφανίζουν σε θερμοκρασία δωματίου. Ένας πιθανός τρόπος να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός είναι να χρησιμοποιηθούν σαν ενίσχυση σε μια μαλακή και όλκιμη μήτρα όπως αυτή του αλουμινίου. Ένας άλλος πιθανός τρόπος να ξεπεραστεί η ψαθυρότητα των ΠΜΚ είναι η χρήση τους σαν επικάλυψες. Σε αυτή την περίπτωση, είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθεί μια ενδιάμεση επικάλυψη, μιας και τα ΠΜΚ εμφανίζουν κακή πρόσφυση στις μεταλλικές επιφάνειες. Ορισμένα γνωστά πολύπλοκα μεταλλικά κράματα είναι: Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Cr-Fe, Al_3Mg_2 , Al_4Mn , $Al_{13}Co_4$, Al_9Co_2 .

Η ανάπτυξη νέων τεχνικών παρασκευής ταχείας στερεοποίησης έδωσε νέα ώθηση στην έρευνα πάνω στα κράματα αλουμινίου. Έτσι, είναι δυνατόν να παρασκευαστούν κράματα αλουμινίου με μετασταθείς μικροδομές που παρουσιάζουν ελκυστικές ιδιότητες όπως βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με τα συμβατικά παραχθέντα αντίστοιχα κράματα.

Ένας από τους βασικούς στόχους αυτής της διατριβής είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα να παραχθούν κράματα Al-Co με διαφορετικές συστάσεις, με τη χρήση διαφορετικών τεχνικών παρασκευής. Επιπρόσθετα, να αξιολογηθεί η μικροδομή των παραχθέντων κραμάτων και να συσχετιστεί με την αντίσταση σε επιφανειακή υποβάθμιση που εμφανίζουν. Τελικός στόχος αυτής της διατριβής είναι να διερευνηθεί η δυνατότητα παρασκευής κραμάτων Al-Co που να εμφανίζουν υψηλή ολκιμότητα, υψηλή αντίσταση σε επιφανειακή υποβάθμιση και χαμηλό κόστος παρασκευής.

Στα παραπάνω πλαίσια, παρασκευάστηκε το κράμα Al-7 %κ.β. Co με τις μεθόδους της χύτευσης, της τήξης τόξου και της κωνομεταλλουργίας. Η επιλογή μιας σχετικά χαμηλής σύστασης σε κοβάλτιο έγινε λαμβάνοντας υπ' όψιν την επιθυμία για ένα κράμα που να εμφανίζει υψηλή ολκιμότητα και χαμηλό κόστος παρασκευής. Κατά την αξιολόγηση της μικροδομής, αυτή εμφανίστηκε να έχει επηρεαστεί έντονα από την τεχνική παρασκευής. Σε όλες τις περιπτώσεις η μικροδομή αποτελούνταν από τη μήτρα αλουμινίου και την ενδομεταλλική ένωση Al_9Co_2 . Το χυτό κράμα εμφάνισε αδρομερή μικροδομή, ενώ το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε λεπτομερή μικροδομή, έντονη κατευθυντικότητα και καλή κατανομή της ενδομεταλλικής ένωσης. Το κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία αποτελούνταν από ευμεγέθη συσσωματώματα της Al_9Co_2 που είχαν

αναπτυχθεί εντός της μήτρας αλουμινίου. Αξίζει να αναφερθεί ότι το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε την υψηλότερη σκληρότητα και το χαμηλότερο πορώδες σε σχέση με τα άλλα κράματα. Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε διάβρωση των τριών κραμάτων σε διάλυμα 3,5% NaCl (περιβάλλον που προσομοιάζει το θαλασσινό νερό) και η σύγκρισή τους με εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, έδειξε ότι σε αντίθεση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, τα κράματα Al-7 %κ.β. Co εμφάνισαν υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου επέδειξε τη βέλτιστη αντίσταση σε διάβρωση, ακολουθούμενο από εκείνο που παρασκευάστηκε με χύτευση, ενώ εκείνο που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία επέδειξε τη χαμηλότερη αντίσταση σε διάβρωση. Η υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση του κράματος που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου αποδόθηκε στη μεγαλύτερη έκταση της Al_3Co_2 , στην πιο εκλεπτυσμένη μικροδομή και στο χαμηλό πορώδες. Στη συνέχεια αξιολογήθηκε η αντίσταση σε φθορά ολίσθησης των κραμάτων Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκαν με χύτευση, τήξη τόξου καθώς και εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τις αντίστοιχες μεθόδους. Τα κράματα Al-7 %κ.β. Co εμφάνισαν υψηλότερη αντίσταση σε φθορά ολίσθησης, ενώ το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε την καλύτερη συμπεριφορά. Η βέλτιστη απόκριση σε φθορά ολίσθησης του κράματος που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου αποδόθηκε στη μεγαλύτερη έκταση και την καλύτερη κατανομή της Al_3Co_2 που καθυστερεί την πλαστική παραμόρφωση της μήτρας. Συμπερασματικά, το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε την υψηλότερη αντίσταση σε επιφανειακή υποβάθμιση σε σχέση με τα άλλα κράματα. Προτάθηκαν μηχανισμοί διάβρωσης και φθοράς για τα κράματα που μελετήθηκαν.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την ανωτερότητα που επέδειξε το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, όσον αφορά την αντίστασή του σε επιφανειακή υποβάθμιση, παρασκευάστηκαν μια σειρά κραμάτων Al-Co με την τεχνική της τήξης τόξου. Έτσι παρασκευάστηκαν τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co. Η επιλογή αυτών των συστάσεων έγινε έτσι ώστε να αναπτυχθεί μόνο η ενδομεταλλική ένωση Al_3Co_2 εντός της μήτρας αλουμινίου, όπως προβλέπεται και από το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων. Στη συνέχεια μελετήθηκε η μικροδομή τους, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά τους σε διάβρωση με κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικά περιβάλλοντα 3,5% NaCl, 1M H_2SO_4 (το πιο συνηθισμένο περιβάλλον στη χημική βιομηχανία). Επίσης, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά τους σε φθορά ολίσθησης. Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση και φθορά ολίσθησης εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση, έλαση, τήξη τόξου, καθώς και ευρέως χρησιμοποιούμενων κραμάτων αλουμινίου. Κατά τη μελέτη της μικροδομής των κραμάτων Al-Co, προέκυψε ότι αυτή εμφανίζει έντονη κατευθυντικότητα, ενώ ποσότητες κοβαλτίου διαλύθηκαν εντός της μήτρας αλουμινίου. Η μικροδομή αποτελούνταν

από τις φάσεις αAl και Al_9Co_2 . Στις χαμηλότερες συστάσεις (2-10 %κ.β. Co) επικράτησε η ευτηκτική μορφολογία, σε αντίθεση με τις υψηλότερες συστάσεις (20 %κ.β. Co) όπου επικράτησε η προευτηκτική μορφολογία.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διάβρωση σε 3,5% NaCl, όλα τα κράματα Al-Co εμφάνισαν υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης, ενώ οι χαμηλότερες συστάσεις φάνηκε ότι εμφανίζουν ελαφρώς βελτιωμένη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με τις υψηλότερες συστάσεις (ως προς το ρυθμό διάβρωσης και την προστασία των παθητικών επιστρωμάτων). Κατά την αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε διάβρωση σε περιβάλλον 1M H_2SO_4 , κανένα κράμα Al-Co δεν παρουσίασε επιδεκτικότητα σε τοπικές μορφές διάβρωσης, ενώ για συστάσεις άνω του 7% κ.β. Co, τα κράματα Al-Co εμφάνισαν σημαντικά βραδύτερη κινητική της διάβρωσης σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Αξιοσημείωτο είναι ότι τα κράματα Al-Co επέδειξαν υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση στο θειικό οξύ σε σχέση με τον ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 316L και ελαφρώς χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με εμπορικά καθαρό τιτάνιο. Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντίσταση σε φθορά ολίσθησης του συστήματος Al-Co. Σύμφωνα με τα ευρήματα, τα κράματα Al-Co εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη αντίσταση σε φθορά ολίσθησης σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, ενώ όσο αυξάνει η περιεκτικότητα των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο, τόσο βελτιώνεται η συμπεριφορά τους σε φθορά. Αυτή η συμπεριφορά συσχετίστηκε με την ευεργετική δράση της Al_9Co_2 , που καθυστερεί τα φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας Al, στα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co. Στα κράματα Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co η υψηλή αντίσταση σε φθορά συσχετίστηκε με τη μικρή έκταση επιφανείας της επιλεκτικής οδού υποβάθμισης (Al) και τον υπερκορεσμό της μήτρας αλουμινίου σε κοβάλτιο.

Καταλήγοντας, σε αυτή τη διατριβή μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου παρασκευής αλλά και της σύστασης των κραμάτων Al-Co, στην παρατηρούμενη μικροδομή αλλά και στη συμπεριφορά σε διάβρωση και σε φθορά ολίσθησης. Ένα από τα πιο βασικά συμπεράσματα είναι ότι οι χαμηλές συστάσεις των κραμάτων Al-Co, εμφανίζουν σημαντική βελτίωση στην αντίσταση σε διάβρωση αλλά και σε φθορά ολίσθησης σε σχέση με εμπορικά καθαρό αλουμίνιο αλλά και σε σχέση με ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα αλουμινίου. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, λαμβάνοντας υπ' όψιν την επιθυμία για κράματα που εμφανίζουν υψηλή ολκιμότητα, χαμηλό κόστος πρώτων υλών, αλλά και βελτιωμένη αντίσταση σε επιφανειακή υποβάθμιση όπως απαιτούν οι σύγχρονες εφαρμογές της τεχνολογίας.

ABSTRACT

Complex Metallic Alloys (CMA) is a new category of intermetallic compounds that are characterized by very large unit cells that contain a substantial number of atoms and very big lattice parameters. CMAs exhibit a lot of attractive properties such as high hardness, low friction coefficient, high resistance to oxidation etc. Their application has been restricted by a major drawback, their low ductility at room temperature. In order to overcome this limitation, CMAs can be used as coatings. Another feasible way to overcome this restriction, is to use them as reinforcing phase in a soft and ductile matrix like aluminum. Some known CMAs are: Al-Cu-Fe, Al-Cu-Fe-Cr, Al-Cr-Fe, Al_3Mg_2 , Al_4Mn , $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, Al_9Co_2 .

A new research frontier that renewed interest on aluminum alloys is rapid solidification. With rapid solidification, metastable microstructures can be produced with attractive properties, such as improved mechanical properties and improved corrosion resistance, compared to their conventionally produced counterparts.

The main objective of this thesis is to study the influence of the preparation method on the microstructure and surface degradation properties of Al-Co alloys. Furthermore, to study a wide range of Al-Co compositions as far as their microstructure, corrosion resistance and wear resistance are concerned. The final goal is to develop Al-Co alloys with high ductility, high resistance to surface degradation and low cost.

In the present study, Al-7 wt% Co was prepared by casting, vacuum arc melting and powder metallurgy. Their microstructure was studied. Their corrosion behaviour was assessed by potentiodynamic polarization in 3,5% NaCl solution. Their sliding wear performance was measured. Commercially pure aluminum was prepared to compare its surface degradation behaviour with the produced Al-Co alloy. The microstructure of the produced alloys was heavily influenced by the preparation method, however in all cases the phases that were identified were αAl and Al_9Co_2 . The microstructure of Al-7 wt% Co that was prepared by casting consisted of coarse pre-eutectic Al_9Co_2 . Vacuum arc melting processed Al-7 wt% Co consisted of fine Al_9Co_2 with high directionality. As far as the powder metallurgy processed alloy is concerned, its microstructure consisted of agglomerates of Al_9Co_2 within the Al matrix. Al-7 wt% Co exhibited high resistance to localized forms of corrosion in 3,5% NaCl solution. The arc melting processed Al-7 wt% Co alloy exhibited the best corrosion performance, due to its fine microstructure and low porosity. On the other hand, Al-7 wt% Co that was prepared by powder metallurgy, exhibited the highest corrosion rates due to its inhomogeneous microstructure and the presence of various inclusions. Regarding the sliding wear performance, Al-7 wt% Co showed superior resistance compared to commercially pure aluminum. Al-7 wt% Co that was prepared by arc melting demonstrated the highest wear

resistance. This was attributed to the higher surface area of Al_9Co_2 and its fine microstructure. In summary, arc melting processed Al-7 wt% Co exhibited the best corrosion and sliding wear performance.

Considering the superior surface degradation resistance of the arc melted Al-7 wt% Co alloy, a wide range of compositions of the Al-Co system were prepared by vacuum arc melting. Their microstructure and their resistance to surface degradation was studied. More specifically, Al-2 wt% Co, Al-5 wt% Co, Al-7 wt% Co, Al-10 wt% Co, Al-15 wt% Co and Al-20 wt% Co were prepared. For comparison reasons, commercially pure aluminum prepared by stir casting, cold rolling and vacuum arc melting were studied. The microstructure of the produced Al-Co alloys consisted of the Al matrix and Al_9Co_2 intermetallic compound. The microstructure appears to be directional while significant amounts of cobalt were found dissolved within the Al matrix. It should be noted that the lower compositions (2-10 wt% Co) had a fully eutectic morphology while in the higher compositions (20 wt% Co) primary microconstituents prevailed. The corrosion performance of arc melted Al-Co alloys was assessed in 3,5% NaCl, 1M H_2SO_4 and their wear performance was measured by sliding wear tests. All studied Al-Co alloys exhibited high resistance to localized forms of corrosion in 3,5% NaCl solution. The lower compositions exhibited slightly improved corrosion performance. This was attributed to the formation of a uniform surface film. In 1M H_2SO_4 , Al-Co alloys demonstrated high resistance to localized forms of corrosion with passive regions of over 1000 mV. This was attributed to sulfuric ions that act as corrosion inhibitors and the enrichment of the passive films with cobalt. Compositions above 7 wt% Co had significantly lower corrosion kinetics (lower i_p) compared to commercially pure Al. Another interesting result is that Al-Co alloys in 1M H_2SO_4 , demonstrated improved corrosion resistance compared to austenitic stainless steel 316L and slightly worse corrosion behaviour compared to commercially pure titanium. All studied Al-Co alloys had higher wear resistance compared to commercially pure aluminum. For the lower compositions (2-10% Co) this was attributed to the strengthening effects of Al_9Co_2 , while in the higher compositions this was attributed to the low fraction of the Al phase and the high percentage of dissolved cobalt within the aluminum matrix. Furthermore, increasing the Co content in Al-Co alloys led to a further increase in the wear resistance. It should be noted that the higher Al-Co compositions, demonstrated superior wear resistance compared to leading commercial aluminum alloys (A6060, A356, Al7075, Al7075-T6).

In conclusion, the influence of the preparation method and the composition of Al-Co alloys on the microstructure and surface degradation resistance was assessed. One of the most interesting conclusions is that low alloyed Al-Co alloys demonstrated notably improved resistance to corrosion and wear compared to commercially pure aluminum and leading commercial Al alloys. This is a promising result considering the desire for alloys with high ductility, low cost of raw materials and improved surface degradation properties.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

Τα πολύπλοκα μεταλλικά κράματα (Complex Metallic Alloys) περιλαμβάνουν μια ευρεία κατηγορία κρυσταλλικών υλικών που περιλαμβάνουν μεταλλικά στοιχεία που έχουν κραματωθεί με σπάνιες γαίες ή χαλκογόνα. Η κρυσταλλική τους δομή βασίζεται σε πολύ μεγάλες μοναδιαίες κυψελίδες που συνήθως περιλαμβάνουν δεκάδες ή εκατοντάδες άτομα. Αξιοσημείωτο είναι ότι υπάρχουν περιπτώσεις που η μοναδιαία κυψελίδα περιλαμβάνει πάνω από χίλια άτομα. Οι περισσότερες φυσικές ιδιότητες των υλικών αυτών και ιδίως η μεταφορά ηλεκτρονίων και φωνονίων διαφέρει σημαντικά σε σχέση με τα συμβατικά μέταλλα και κράματα που έχουν μικρότερες μοναδιαίες κυψελίδες. Υπάρχουν διάφορων ειδών πολύπλοκα μεταλλικά κράματα (ΠΜΚ), αν και αυτά που έχουν μελετηθεί ευρέως είναι εκείνα με βάση το αλουμίνιο. Τα ΠΜΚ χαρακτηρίζονται από: α) τη χημική τους σύσταση, β) το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) την ποικιλία συστάδων ατόμων που περιλαμβάνει η μοναδιαία κυψελίδα. Η σύσταση των ΠΜΚ συνήθως περιλαμβάνει τρία ή και τέσσερα στοιχεία, αν και κατά τα τελευταία χρόνια έχουν μελετηθεί διεξοδικά και διμερή ΠΜΚ. Η μεγαλύτερη δυνατή μοναδιαία κυψελίδα είναι άπειρη και αντιστοιχεί τους οιονεί κρυστάλλους- ημικρυστάλλους (Quasicrystals). Όσον αφορά το ελάχιστο μέγεθος, αυτό αντιστοιχεί σε λίγες δεκάδες άτομα [1]. Ένας άλλος ορισμός για τα ΠΜΚ είναι ότι πρόκειται για ενώσεις, φάσεις ή κράματα που αποτελούνται κυρίως από μέταλλα χωρίς αυτό να σημαίνει ότι το κράμα είναι μεταλλικού χαρακτήρα ή εμφανίζει χαρακτηριστικές ιδιότητες που απαντώνται στα μέταλλα, μιας και ο μεταλλικός χαρακτήρας είναι πολύ εξασθενημένος σε σχέση με τα μεταλλικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα οξειδία εξαιρούνται από την κατηγορία των ΠΜΚ, αν και εμφανίζουν πολύπλοκη μικροδομή καθώς δεν εμφανίζουν μεταλλικά χαρακτηριστικά [2].

Ορισμένα ΠΜΚ που έχουν διερευνηθεί τα τελευταία χρόνια είναι τα: Al-Mn [3], Al-Mn-Si [4], Al-Pd-Mn [5], Al-Pd-Re [6], Al-Cu-Fe [7-8], Al-Cu-Fe-Cr [9], Al-Cr-Fe [10], β -Al₃Mg₂ [11], γ -Mg₁₇Al₁₂ [12], Al₁₃Co₄ [13-14], Al₉Co₂ [15].

Στα ΠΜΚ παρατηρούνται κάποιες γραμμικές αταξίες που ονομάζονται metadislocations, και αποτελούν τις πιο σύνθετες αταξίες στην επιστήμη των υλικών μιας και περιλαμβάνουν εκατοντάδες άτομα. Είναι αταξίες, οι οποίες δε σχετίζονται με συμβατικές

επίπεδες αταξίες αλλά με έναν τύπο ατέλειας προεξοχής που εμφανίζεται στα ΠΜΚ [16]. Παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά στα ΠΜΚ ε6, ε28 του συστήματος Al-Pd-Mn [17-18], ενώ στη συνέχεια παρατηρήθηκαν και στις φάσεις τύπου ε του συστήματος Al-Pd-Fe [19] καθώς και στο ΠΜΚ $Al_{13}Co_4$ [13].

Τα ΠΜΚ μπορούν να παρασκευαστούν με την χρήση διαδεδομένων μεταλλουργικών τεχνικών σε μεγάλες ποσότητες με την εξής διαδικασία: Τήξη των πρώτων υλών, ομογενοποίηση του τήγματος και στη συνέχεια στερεοποίηση. Θα πρέπει ωστόσο να υπάρξει προσοχή έτσι ώστε το τήγμα να μην επιμολυνθεί με οξυγόνο και άζωτο [20] ενώ είναι πολύ σημαντικό το τελικό προϊόν που θα παραχθεί να βρίσκεται σε σταθερή κατάσταση [21]. Μια άλλη τεχνική παρασκευής ΠΜΚ είναι η πυροσυσσωμάτωση προκραματωμένων κόνεων οι οποίες έχουν προέλθει από τη θραύση συμβατικώς παραχθέντων μονολιθικών δειγμάτων. Αυτό μπορεί να γίνει με τη χρήση μονοαξονικής πυροσυσσωμάτωσης, ισοστατικής πυροσυσσωμάτωσης, ή πυροσυσσωμάτωσης με σπινθήρες πλάσματος. Η προετοιμασία των αρχικών κόνεων μπορεί να γίνει με μηχανική κραμάτωση που επιτρέπει την προσθήκη νέων στοιχείων [22]. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του ΠΜΚ Al-Cu-Fe με την προσθήκη Sn ή Bi και είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της δυσθραυστότητας του πολύπλοκου μεταλλικού κράματος αλλά και τη μείωση της σκληρότητάς του [23]. Με αυτή την τεχνική, είναι δυνατόν να ξεπεραστεί η ψαθυρότητα που εμφανίζουν τα ΠΜΚ αλουμινίου, κάτι που είναι πολύ σημαντικό για τη χρήση τους σε εφαρμογές που θα εκμεταλλευτούν τον χαμηλό συντελεστή τριβής που εμφανίζουν. Η παρασκευή μονοκρυσταλλικών ΠΜΚ είναι δυνατή με τη χρήση τεχνικών όπως η εξόλκευση κρυστάλλου με την τεχνική Czochralski, ανάπτυξη κρυστάλλου με την τεχνική Bridgman ή την τεχνική ανάπτυξης ροής [22]. Τα ΠΜΚ όπως αναφέρθηκε εμφανίζουν χαμηλή δυσθραυστότητα για να χρησιμοποιηθούν σε μονολιθική μορφή όπως απαιτείται σε πολλές εφαρμογές [1]. Έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν επικαλύψεις με τη χρήση διαφόρων τεχνικών όπως θερμικοί ψεκασμοί [21], φυσική εναπόθεση ατμών [24], χημική εναπόθεση ατμών [25]. Είναι σημαντικό να εναποτεθούν επικαλύψεις ΠΜΚ που βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, χωρίς την ενσωμάτωση μετασταθών φάσεων που μπορεί να υποβαθμίσουν τις ιδιότητες των επικαλύψεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρήση ενδιάμεσης επικάλυψης μπορεί να βοηθήσει στη βέλτιστη προσκόλληση της επικάλυψης αφού τα ΠΜΚ χαρακτηρίζονται από χαμηλή επιφανειακή ενέργεια και δύσκολα προσφύονται σε μεταλλικά υποστρώματα όπως αυτό του χάλυβα [22].

Πιθανές εφαρμογές των ΠΜΚ περιλαμβάνουν την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας για συσκευές θέρμανσης, μειωμένη τριβή και προσκόλληση για επιφανειακές εφαρμογές, θερμική μόνωση και αποθήκευση δεδομένων στηριζόμενη σε θερμικά κελιά που δεν έρχονται σε επαφή. Επιπρόσθετα, τα ΠΜΚ μπορούν να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες μεταλλικών και πολυμερικών μητρών είτε σαν κατακρημνίσματα είτε σαν σύνθετα εν τω γεννάσθαι. Επίσης, εμφανίζουν ελκυστικές χημικές ιδιότητες όπως καλή αντίσταση σε

διάβρωση, καλές καταλυτικές ιδιότητες καθώς και δυνατότητα χρήσης σαν υλικό αποθήκευσης υδρογόνου [22].

1.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Κατά την εξέταση της ηλεκτρικής αντίστασης των ΠΜΚ αυτά έδειξαν διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τα συμβατικά κράματα [1]. Έτσι, τα ΠΜΚ εμφανίζουν πολύ υψηλή ηλεκτρική αντίσταση ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ηλεκτρική αντίσταση παραμένει σταθερή. Αυτή η ασυνήθιστη συμπεριφορά οδήγησε σε περαιτέρω μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των ΠΜΚ και τη συσχέτισή τους με την πολύπλοκη μικροδομή τους. Κατά τη μελέτη της μαγνητικής επιδεκτικότητας, της ηλεκτρικής αντίστασης και του συντελεστή Hall, φάνηκε ότι όλα εμφανίζουν ανισότροπη συμπεριφορά, η οποία εντείνεται με την αύξηση της δομικής πολυπλοκότητας [1].

Όσον αφορά στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των επιφανειών των ΠΜΚ, αυτές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το πόσο καθαρή είναι η επιφάνεια, αν δηλαδή διατηρήθηκε σε περιβάλλον πολύ υψηλού κενού ή ήρθε σε επαφή με την ατμόσφαιρα, όπου δημιουργούνται οξειδία στην επιφάνεια του υλικού. Η οξείδωση της επιφάνειας των ΠΜΚ σε περιβάλλον πολύ υψηλού κενού οδήγησε σε επιλεκτική οξείδωση του αλουμινίου και στο σχηματισμό ενός παθητικού άμορφου επιστρώματος παρόμοιο με αυτό που δημιουργείται στο καθαρό αλουμίνιο. Το πάχος του επιστρώματος αυτού εξαρτάται από τις συνθήκες οξείδωσης [26]. Αξίζει να σημειωθεί ότι το επίστρωμα που δημιουργείται στην επιφάνεια του ΠΜΚ Al-Cr-Fe μετά από εμβάπτιση σε νερό είναι σχετικά λεπτό και οδηγεί σε υψηλή αντίσταση σε διάβρωση του υλικού έναντι του νερού [27]. Η υψηλή χημική αντιδραστικότητα καθιστά τα ΠΜΚ υποψήφια υλικά για χρήση σε καταλυτικές εφαρμογές. Έτσι, τα ΠΜΚ Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn έχουν αναδειχτεί σαν πιθανοί αντικαταστάτες χαμηλού κόστους για ακριβούς καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία [22].

Είναι γεγονός ότι η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών συχνά λαμβάνει χώρα χωρίς να είναι πλήρως αντιληπτό το επιστημονικό υπόβαθρο στο οποίο στηρίζονται. Μια τέτοια περίπτωση είναι ο οιονεί κρύσταλλος (υποκατηγορία των ΠΜΚ) Al-Cu-Fe-Cr, ο οποίος έχει επιδείξει αντικολλητικές ιδιότητες και σημαντική αντίσταση στη διάβρωση καθιστώντας τον υποψήφιο για την επόμενη γενιά υλικών που θα χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή μαγειρικών σκευών [28]. Άλλες πιθανές εφαρμογές των ΠΜΚ που έχουν ερευνηθεί, αφορούν στην τριβή και την προσκόλληση σε περιβάλλον κενού, με πιθανή χρήση στην αεροδιαστημική και την μικροηλεκτρονική. Κατά την εκτόξευση πυραύλων που μεταφέρουν δορυφόρους, λαμβάνουν χώρα πολλές δονήσεις που σε περιβάλλον κενού στο διάστημα οδηγούν σε ανεπιθύμητες εν

ψυχρώ κολλήσεις. Έτσι, μεταλλικά εξαρτήματα συνενώνονται με αποτέλεσμα την ακρήστευσή τους και, σε συνέπεια, την πλήρη αποτυχία αποστολών που κοστίζουν πολλά δισεκατομμύρια ευρώ. Για να αποφευκτεί αυτό, συχνά γίνεται χρήση επικαλύψεων με σκοπό να μην υπάρχει απ' ευθείας επαφή μεταξύ των γυμνών μεταλλικών επιφανειών [1]. Μια σειρά πειραμάτων που έχουν λάβει χώρα στο Αυστριακό ινστιτούτο τεχνολογίας, έχουν δείξει ότι τα ΠΜΚ με βάση το αλουμίνιο αποτελούν ένα υποψήφιο υλικό για αυτή την εφαρμογή, καθώς επιδεικνύουν πολύ υψηλή σκληρότητα ώστε να αντέξουν τις υψηλές τάσεις που αναπτύσσονται κατά την εκτόξευση, ενώ δεν συνενώνονται με τους χάλυβες και τα κράματα αλουμινίου από τα οποία αποτελούνται τα άλλα εξαρτήματα. Προς το παρόν, υπάρχουν περιορισμοί για τη χρήση των ΠΜΚ στην αεροναυπηγική σαν επικαλύψεις, λόγω της δυσκολίας εναπόθεσης των επικαλύψεων σε εξαρτήματα με πολύπλοκη γεωμετρία [29].

Πιθανές εφαρμογές των ΠΜΚ σε φαινόμενα μεταφοράς περιλαμβάνουν τη θερμική μόνωση, το μαγνητοθερμικό φαινόμενο, το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο καθώς και τη χρήση σαν υλικό σε περιβαλλοντικά φιλικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας. Η πιθανή χρήση των ΠΜΚ σαν επικαλύψεις θερμικής μόνωσης στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροναυπηγική (**Εικόνα 1.1**) έχει διερευνηθεί αλλά υπάρχουν περιορισμοί που σχετίζονται με το σχετικά χαμηλό σημείο τήξης τους [1].



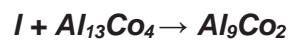
Εικόνα 1.1: Πτερύγιο από αεροστρόβιλο κινητήρα ελικοπτήρου όπου έχει εναποτεθεί επικάλυψη πάχους 0,3 mm του ΠΜΚ Al-Co-Fe-Cr [29].

Όπως αναφέρθηκε, τα ΠΜΚ είναι όλκιμα μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε θερμοκρασία δωματίου επιδεικνύουν πολύ υψηλή μηχανική αντοχή. Αυτές τους οι ιδιότητες τα καθιστούν ελκυστικά υλικά ενίσχυσης σε μήτρες από όλκιμα μέταλλα και κράματα με χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα νανοσωματίδια ΠΜΚ εικοσαεδρικής συμμετρίας χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση χαλύβων με εξαιρετική μηχανική αντοχή για εφαρμογή σε λεπίδες ξυριστικών. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η διασπορά του ΠΜΚ β -Al₃Mg₂ σε ποσοστό 20% σε μήτρα αλουμινίου που οδήγησε σε αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων κατά 400%, ενώ η ολκιμότητα έπεσε στο 40% της αρχικής τιμής [30].

1.3 ΠΟΛΥΠΛΟΚΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων αλουμινίου-κοβαλτίου (**Διάγραμμα 1.1**), το αλουμίνιο σχηματίζει με το κοβάλτιο ένα πλήθος ενδομεταλλικών ενώσεων όπως οι στοιχειομετρικές Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$, Al_3Co , Al_5Co_2 και η μη στοιχειομετρική $Al-Co$. Οι συστάσεις στις οποίες σχηματίζονται οι ενδομεταλλικές ενώσεις Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$, Al_3Co , Al_5Co_2 , $AlCo$ είναι 32,6%, 40,2%, 42,9%, 46,7% και 67% έως 88,9% αντίστοιχα (%κ.β.) [31].

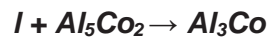
Η μονοκλινή ενδομεταλλική ένωση Al_9Co_2 σχηματίζεται στους 974 °C με περιτηκτική αντίδραση της υγρής φάσης και της $Al_{13}Co_4$:



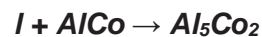
Η $Al_{13}Co_4$ της οποίας η κρυσταλλική δομή δεν είναι γνωστή σχηματίζεται στους 1093 °C με περιτηκτική αντίδραση της υγρής φάσης με την Al_3Co :



Η Al_3Co η οποία έχει απροσδιόριστη κρυσταλλική δομή σχηματίζεται στους 1135 °C με περιτηκτική αντίδραση της υγρής φάσης και της Al_5Co_2 :



Η ενδομεταλλική ένωση Al_5Co_2 έχει εξαγωνική δομή και σχηματίζεται στους 1180 °C με περιτηκτική αντίδραση της υγρής φάσης και της $AlCo$:

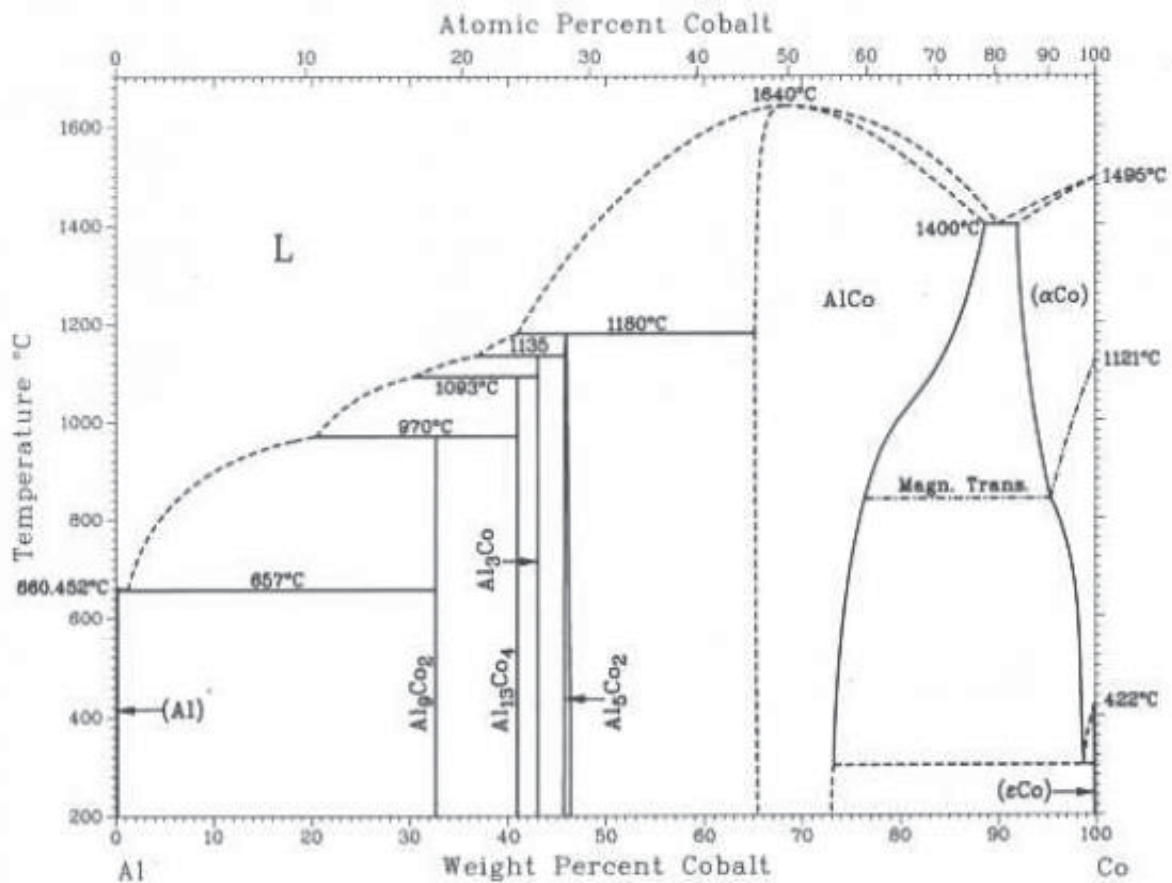


Τέλος η μη στοιχειομετρική ενδομεταλλική ένωση $AlCo$ σχηματίζεται από την αντίδραση της υγρής φάσης:



Παρατηρώντας το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων αλουμινίου-κοβαλτίου μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Πιο συγκεκριμένα η μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο είναι περίπου 0,02% κ.β. ενώ η ευτηκτική σύσταση είναι ίση με 1% κ.β. Co με την ευτηκτική θερμοκρασία να είναι 657 °C [31].

Al-Co



Διάγραμμα 1.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Al-Co [31].

Οι ενδομεταλλικές ενώσεις Al_9Co_2 και Al_5Co_2 είναι καλά καθορισμένες, παρόλα αυτά στις συστάσεις που βρίσκονται ανάμεσά τους έχουν εντοπιστεί διάφορες σταθερές καθώς και μετασταθείς φάσεις, οδηγώντας σε αναθεώρηση ενός μέρους του διαγράμματος ισορροπίας φάσεων [33]. Αυτές οι φάσεις περιλαμβάνουν τη μονοκλινή $m\text{-Al}_{13}\text{Co}_3$ [34], την ορθορομβική $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ [35], τη μονοκλινή $\tau^2\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ [36] που σχετίζεται με την Al_3Co καθώς και την ορθορομβική $\delta\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ [37]. Οι φάσεις αυτές ($m\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, $o\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, $\tau^2\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, $\delta\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$) θεωρούνται ότι προσεγγίζουν τους οιονεί κρυστάλλους- ημικρυστάλλους [37].

1.4 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

1.4.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Οι Massiani et al. διερεύνησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση διαφόρων χυτών ΠΜΚ ($Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$, $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$, $Al_{63}Cu_{20}Co_{15}Si_2$, $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ %κ.α.) σε βασικά (0,1N NaOH), ουδέτερα (0,5M Na_2SO_4) και όξινα περιβάλλοντα (0,5M Na_2SO_4 + 0,5M H_2SO_4). Παρατήρησαν ότι σε αντίθεση με τα άμορφα κράματα, τα ΠΜΚ δεν επιδεικνύουν ιδιαίτερες διαφορές σε σχέση με τα συμβατικά πολυκρυσταλλικά αντίστοιχα κράματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη χρωμίου οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς σε διάβρωση [38].

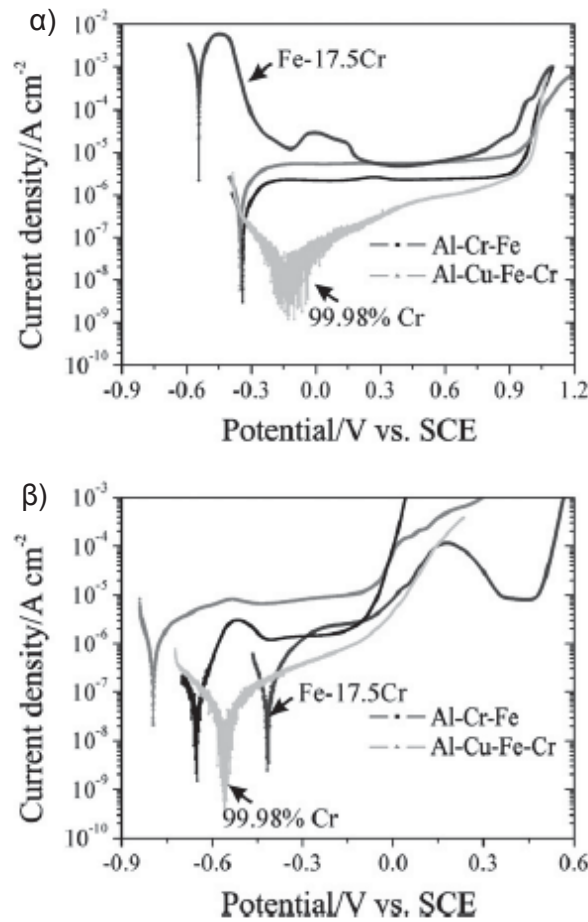
Σε μια άλλη ερευνητική προσπάθεια από τους Rudiger et al., η συμπεριφορά σε διάβρωση του χυτού ΠΜΚ $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ αξιολογήθηκε σε υδατικό διάλυμα 0,1N NaOH και 1N H_2SO_4 . Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών, παρατηρήθηκαν τρεις διαφορετικές μορφολογίες: α) καθαρή επιφάνεια μετά από ομογενή διάλυση σε ισχυρό αλκαλικό περιβάλλον καθώς και σε ισχυρό όξινο περιβάλλον σε δυναμικά κοντά στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, β) ένα πορώδες επίστρωμα χαλκού σε δυναμικό 700 mV_{SHE}, γ) ένα επίστρωμα οξειδίου στο αλκαλικό διάλυμα σε δυναμικό 400 mV_{SHE}. Σύμφωνα με τα ευρήματα, παρατηρήθηκε ότι ο χαλκός δεν επιτρέπει το σχηματισμό ενός σταθερού παθητικού οξειδίου [39].

Οι Veys et al. μελέτησαν την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συστήματος Al-(Cu)-Fe-Cr που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία ($Al_{69,6}Cu_{10}Fe_{11,4}Cr_9$, $Al_{72}Cu_{10}Fe_9Cr_9$, $Al_{67,2}Cu_{12}Fe_{10,4}Cr_{10,4}$, $Al_{71,2}Cu_{9,8}Fe_{8,5}Cr_{10,5}$, $Al_{65}Cr_{27}Fe_8$, $Al_{77}Cr_{12}Fe_{11}$, $Al_{72,5}Cr_{21,5}Fe_6$, $Al_{72,5}Cr_{20}Fe_6Mo_{1,5}$, $Al_{70}Cr_{22}Fe_8$, $Al_{67,6}Cr_{21,5}Fe_{10,9}$, $Al_{70}Cr_{20}Fe_{10}$, Al_9Cr_4 , $Al_{75}Fe_{25}$), σε υδατικό διάλυμα που περιείχε κιτρικό οξύ (10 g/l) και χλωριούχο νάτριο (2,5 g/l). Σύμφωνα με τα ευρήματα, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από τη χημική σύσταση, ενώ η αρνητική επίδραση του χαλκού στη συμπεριφορά σε διάβρωση αναδείχτηκε. Η πολύπλοκη κρυσταλλογραφική δομή δεν φαίνεται να επηρεάζει τη συμπεριφορά σε διάβρωση. Η επιφάνεια των διαβρωμένων δειγμάτων που περιέχουν χαλκό εμφανίζεται εμπλουτισμένη σε οξυγόνο σε σχέση με τα δείγματα που δεν περιέχουν χαλκό. Η διάβρωση οπών σε αυτά ξεκινά σε δυναμικά ελάχιστα ευγενέστερα του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος σε αντίθεση με τα ΠΜΚ που δεν περιέχουν χαλκό, όπου παρατηρείται μια παθητική περιοχή ανάμεσα στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και το δυναμικό οπών. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η πολύ καλή συμπεριφορά σε διάβρωση του ΠΜΚ Al-Fe-Cr που περιέχει υψηλό ποσοστό

χρωμίου είναι ανάλογη με αυτή των ανοξειδωτων χαλύβων γεγονός που καθιστά το κράμα αυτό υποψήφιο υλικό για χρήση σε επικαλύψεις [40].

Οι Rudiger et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση του χυτού ΠΜΚ $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ τόσο με έκθεση σε θάλαμο αλατονέφωσης και με ηλεκτροχημικές μετρήσεις σε διάφορα διαλύματα (0,1N NaOH, 1N H_2SO_4). Η συμπεριφορά σε διάβρωση κατά την έκθεση στην αλατονέφωση δεν εμφάνισε κάποια βελτίωση λόγω της πολύπλοκης κρυσταλλικής δομής. Στη διαβρωμένη επιφάνεια είχε δημιουργηθεί ένα επίστρωμα που είχε ρωγματοωθεί και αποτελούνταν από Cu, CuO, $Al(OH)_3$ όπως και το αντίστοιχο κρυσταλλικό κράμα. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις επιβεβαιώνουν αυτή τη συμπεριφορά. Σε αλκαλικό περιβάλλον, καθώς μειώνεται το pH, οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος μειώνονται ενώ το δυναμικό διάβρωσης αυξάνει. Σε όξινο περιβάλλον, καθώς αυξάνει το pH, η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται, ενώ το δυναμικό διάβρωσης δε μεταβάλλεται [41].

Οι Ura-Binczyk et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση των ΠΜΚ $Al_{64.2}Cr_{27.2}Fe_{8.1}$, $Al_{66.9}Cu_{11.6}Fe_{11.6}Cr_{11.6}$ που παρασκευάστηκαν με κωνομεταλλουργία σε διαλύματα 1M NaOH, 1M H_2SO_4 και την συνέκριναν με αυτή του κράματος Fe- 17,5 %κ.β. Cr, καθώς και καθαρού χρωμίου (**Διάγραμμα 1.2**). Στο όξινο διάλυμα και τα δυο ΠΜΚ παθητικοποιούνται και δεν διαβρώνονται ενεργά, σε αντίθεση με το κράμα Fe-Cr, που παρουσιάζει ενεργή-παθητική μετάβαση. Τα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος και των δυο ΠΜΚ ήταν πιο ευγενή σε σχέση με του Fe-Cr αλλά λιγότερο ευγενή σε σχέση με το καθαρό χρώμιο. Σε διάλυμα 1M NaOH, το ΠΜΚ Al-Cu-Fe-Cr εμφάνισε το λιγότερο ευγενές δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και τις μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με όλα τα άλλα εξεταζόμενα μέταλλα και κράματα, επιδεικνύοντας χαμηλή αντίσταση σε διάβρωση. Το Al-Cr-Fe επέδειξε πιο ευγενές δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στην παθητική περιοχή σε σχέση με το Al-Cu-Fe-Cr. Αξίζει να σημειωθεί ότι και στα δύο διαλύματα, το καθαρό χρώμιο, επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με τα άλλα κράματα. Σύμφωνα με τα ευρήματα, το παθητικό φιλμ που σχηματίζεται στην επιφάνεια του Al-Cr-Fe επέδειξε υψηλή σταθερότητα κατά την έκθεση σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος στα εξεταζόμενα διαλύματα, σε αντίθεση με το Al-Cu-Fe-Cr που εμφάνισε διάλυση. Η εξαιρετική συμπεριφορά σε διάβρωση του Al-Cr-Fe αποδίδεται στον εμπλουτισμό του εξωτερικού παθητικού επιστρώματος σε χρώμιο και την αλληλεπίδραση με τα προϊόντα διάβρωσης του αλουμινίου. Η χαμηλότερη αντίσταση σε διάβρωση του ΠΜΚ Al-Cu-Fe-Cr, αποδίδεται στη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε χρώμιο που δεν επαρκεί να σταθεροποιήσει το επιφανειακό φιλμ, ενώ και η παρουσία του χαλκού είναι ένας επιπλέον παράγοντας επιτάχυνσης της διάβρωσης κατά το στάδιο της ανοδικής διάλυσης [42].



Διάγραμμα 1.2: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για τα ΠΜΚ $Al_{64.2}Cr_{27.2}Fe_{8.1}$, $Al_{66.9}Cu_{11.6}Fe_{11.6}Cr_{11.6}$, το κράμα Fe-17,5Cr και καθαρό Cr σε υδατικό διάλυμα: α) 1M H₂SO₄, β) 1M NaOH [42].

Οι Huttunen-Saarivirta et al. παρασκεύασαν με χύτευση διαφορετικές συστάσεις του κράματος Al-Cu-Fe ($Al_{60}Cu_{27.5}Fe_{12.5}$, $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$, $Al_{67.5}Cu_{20}Fe_{12.5}$) που περιλαμβάνει φάσεις ΠΜΚ και μελέτησαν τη συμπεριφορά του σε διάβρωση σε διαλύματα 3,5% NaCl, H₂SO₄ (pH 3 έως 5) και NaOH (pH 9). Σύμφωνα με τα ευρήματα, οι φάσεις των ΠΜΚ δεν εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με τις αντίστοιχες κρυσταλλικές ενώ η χημική σύσταση της κάθε φάσης φαίνεται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αντίσταση σε διάβρωση. Σε περιβάλλον 3,5% NaCl παρατηρείται ομογενής διάλυση σε όλα τα εξετασθέντα κράματα Al-Cu-Fe, με το ρυθμό της διάλυσης να εξαρτάται κυρίως από την έκταση των φάσεων που είναι πλούσιες σε χαλκό. Στο όξινο περιβάλλον, οι φάσεις που είναι πλούσιες σε χαλκό δεν εμφανίζουν σημάδια διάβρωσης σε αντίθεση με τις φάσεις που περιέχουν χαμηλά ποσοστά χαλκού που είναι επιδεκτικές σε διάβρωση. Αυτό οφείλεται στα πιο ευγενή δυναμικά του χαλκού σε σχέση με εκείνα του σιδήρου και του αλουμινίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διάβρωση έλαβε χώρα κυρίως στα όρια των κόκκων με κύριο μηχανισμό αυτόν της γαλβανικής διάβρωσης. Σε ουδέτερα και αλκαλικά περιβάλλοντα, ο χαλκός παρεμποδίζει

το σχηματισμό ενός σταθερού επιφανειακού φιλμ μιας και οδηγεί στο σχηματισμό πορώδους σε αυτό. Ομοίως και ο σίδηρος οδηγεί είτε στο σχηματισμό ενός πολύ λεπτού επιφανειακού φιλμ ή στη μη δημιουργία επιφανειακού φιλμ. Αξίζει να σημειωθεί ότι όχι μόνο η σύσταση κάθε φάσης αλλά και τα σχετικά ποσοστά των φάσεων παίζουν σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος Al-Cu-Fe. Τα κράματα Al-Cu-Fe όπου οι φάσεις πλούσιες σε χαλκό είναι οι επικρατούσες, έχουν πιο ευγενή δυναμικά διάβρωσης σε σχέση με τα κράματα εκείνα που κυριαρχούν οι φάσεις με χαμηλά ποσοστά χαλκού. Τα υψηλά δυναμικά διάβρωσης σχετίζονται με χαμηλότερους ρυθμούς διάβρωσης [43].

Οι Ura-Binczyk et al. παρασκεύασαν με κωνομεταλλουργία τα ΠΜΚ $Al_{64.2}Cr_{27.2}Fe_{8.1}$, $Al_{66.9}Cu_{11.6}Fe_{11.6}Cr_{10.6}$ και μελέτησαν τα παθητικά οξειδία που δημιουργούνται στην επιφάνειά τους, σε υδατικό διάλυμα $0,1M H_3BO_3 + 0,027M Na_2B_4O_7 + 0,1M Na_2SO_4$ (pH 8,4) καθώς και $0,1M Na_2SO_4$ (pH 12). Σύμφωνα με τις μετρήσεις μεταβολής δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου, τις ποτενσιοδυναμικές πολώσεις αλλά και τις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας, και τα δυο εξεταζόμενα ΠΜΚ είναι πολύ σταθερά σε ουδέτερα και αλκαλικά περιβάλλοντα. Η υψηλή σταθερότητα των παθητικών επιστρωμάτων, ωφελείται στα παθητικά επιστρώματα όξυ-υδροξειδίων, πάχους περίπου 6-8 nm που αποτελούνται κατά κύριο λόγο από όξυ-υδροξειδία του αλουμινίου. Όξυ-υδροξειδία του χρωμίου εντοπίζονται κυρίως στο εξωτερικό μέρος του επιστρώματος οξειδίου και συντελούν στη σταθερότητά του ιδίως σε pH κοντά στο 12, όπου λαμβάνει χώρα διάλυση του αλουμινίου. Τα υδροξειδία του σιδήρου βοηθούν συνεργιστικά στη σταθεροποίηση του παθητικού φιλμ στο Al-Cu-Fe-Cr, όταν βρίσκονται σε επαρκή ποσότητα [44].

Οι Beni et al. παρασκεύασαν τα μονοκρυσταλλικά ΠΜΚ $Al_{75}Cr_{15}Fe_6$, $Al_{78.7}Cr_{20.6}Fe_{0.7}$ με την τεχνική Czochralski καθώς και τα πολυκρυσταλλικά ΠΜΚ $Al_{79.5}Cr_{12.5}Fe_8$, $Al_{64.2}Cr_{27.2}Fe_{8.1}$ με την τεχνική Bridgman ενώ για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν πολυκρυσταλλικό αλουμίνιο και χρώμιο καθαρότητας 99,99%. Η ικανότητα παθητικοποίησης και η επιδεκτικότητα σε τοπικές μορφές διάβρωσης των υλικών, αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα $1M H_2SO_4$, $0,01M HCl$ και $0,01M HCl + 1M NaCl$, ενώ έλαβαν χώρα και μετρήσεις απώλειας μάζας κατά την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα $0,01M HCl + 1M NaCl$. Κατά την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα $0,01M HCl + 1M NaCl$ για 105 ημέρες, το πολυκρυσταλλικό καθαρό αλουμίνιο αλλά και το πολυκρυσταλλικό ΠΜΚ με περιεκτικότητα σε χρώμιο ίση με 12,5 %κ.α. εμφάνισαν υψηλούς ρυθμούς διάβρωσης. Για το πολυκρυσταλλικό ΠΜΚ $Al_{79.5}Cr_{12.5}Fe_8$ η διάβρωση ελέγχεται από τη διάχυση μέσω του σχηματισμού ενός επιφανειακού επιστρώματος όξυ-υδροξειδίου υψηλού πάχους. Τα μονοκρυσταλλικά ΠΜΚ παρουσίασαν πολύ υψηλή αντίσταση σε τοπική διάβρωση στο υδατικό διάλυμα $0,01M HCl + 1M NaCl$. Η επιδεκτικότητα σε τοπική διάβρωση των μονοκρυσταλλικών ΠΜΚ στο υδατικό διάλυμα σχετίζεται με τον προσανατολισμό των κόκκων [45].

Οι Asami et al. παρασκεύασαν με τήξη τόξου τα ΠΜΚ $Al_{72}Pd_{20}Mn_8$, $Al_{60}Pd_{25}Mn_{15}$ και αξιολόγησαν τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση σε απαερωμένο υδατικό διάλυμα H_3BO_3 που περιείχε 0,5M NaCl με ποτενοσιδυναμικές πολώσεις. Το ΠΜΚ $Al_{60}Pd_{25}Mn_{15}$ αποτελείται από δυο φάσεις, η μια είναι πλούσια σε Pd ενώ η άλλη πλούσια σε Mn και Al. Η φάση που είναι πλούσια σε Al και Mn, διαβρώνεται επιλεκτικά στο εξεταζόμενο υδατικό διάλυμα. Όσον αφορά το ΠΜΚ $Al_{72}Pd_{20}Mn_8$, αυτό εμφάνισε εσωτερικές εφελκυστικές τάσεις, και έτσι οδηγήθηκε σε θραύση σε μικρότερα κομμάτια κατά τη διάβρωση στο υδατικό διάλυμα. Τα φαινόμενα συσχετίστηκε με την ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου από το υδρογόνο που απελευθερώθηκε κατά τη διάβρωση, καθώς και με εσωτερικές τάσεις που δημιουργήθηκαν λόγω της φύσης του υλικού. Μετά τη διάβρωση, οι επιφάνειες και των δυο ΠΜΚ εμφανίστηκαν εμπλουτισμένες σε Pd [46].

Οι Lin et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση του ΠΜΚ Al_3Mg_2 σε υδατικό διάλυμα 0,01M Na_2SO_4 με pH 6.5, σε υδατικό διάλυμα 0,01M Na_2SO_4 με pH 10.5 με κορεσμό του διαλύματος σε $Mg(OH)_2$, σε υδατικό διάλυμα 0,01M Na_2SO_4 με pH 12 με την προσθήκη NaOH στο διάλυμα καθώς και σε καθαρό νερό. Μετά από έκθεση του Al_3Mg_2 για περίπου δυο λεπτά στο καθαρό νερό, το επιφανειακό φιλμ που δημιουργήθηκε είχε πάχος ίσο με 10 nm και αποτελούνταν κυρίως από υδροξείδια του αλουμινίου και του μαγνησίου. Η σύσταση του επιστρώματος του ΠΜΚ μετά από σύντομη εμβάπτιση στο καθαρό νερό είναι $Al(OH)_3 \cdot 1,1Mg(OH)_2 \cdot 0,2MgO$ ενώ η σύσταση του επιστρώματος του ΠΜΚ μετρά από σύντομη εμβάπτιση στο υδατικό διάλυμα 0,01M Na_2SO_4 είναι $Al(OH)_3 \cdot 0,1Al_2O_3 \cdot 0,2MgO$. Ο σχηματισμός $Al(OH)_3$ αποδίδεται στην αντίδραση κατακρήμνισης [47].

Οι Li et al. παρασκεύασαν το κράμα $Al_{70}Cr_{20}Fe_{10}$ που περιλαμβάνει φάσεις ΠΜΚ με την τεχνική της κωνομεταλλουργίας και αξιολόγησαν τη συμπεριφορά του σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl. Για λόγους σύγκρισης, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση εμπορικά καθαρού αλουμινίου, του ανοξείδωτου χάλυβα 316, του ανοξείδωτου χάλυβα 440C και του εργαλειοχάλυβα H13. Το εξεταζόμενο κράμα, αποτελούνταν από τις φάσεις ΠΜΚ $Al_{66.3 \pm 0.8}Cr_{24.4 \pm 0.5}Fe_{9.3 \pm 0.2}$ (I-AlCrFe), $Al_{70.2 \pm 0.9}Cr_{18.6 \pm 0.4}Fe_{11.2 \pm 0.3}$ (D-AlCrFe). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων διάβρωσης, το $Al_{70}Cr_{20}Fe_{10}$ εμφανίζει υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο, άρα χαμηλότερη τάση για ομοιόμορφη διάβρωση. Το κράμα Al-Cr-Fe παθητικοποιείται σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl, σε ένα εύρος δυναμικού 150 mV λόγω του χρωμίου. Η αντίσταση σε διάβρωση του εξεταζόμενου κράματος είναι χαμηλότερη σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο, συγκρίσιμη με αυτή του ωστενιτικού ανοξείδωτου χάλυβα 316L, ενώ υπερέχει έναντι του ανοξείδωτου χάλυβα 440C και του εργαλειοχάλυβα H13 [48].

Οι Xu et al. μελέτησαν την επίδραση των φάσεων ΠΜΚ στη συμπεριφορά σε διάβρωση ενός διφασικού κράματος Mg-Li. Πιο συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν με χύτευση τα κράματα Mg-6 %κ.β. Li και Mg-6 %κ.β. Li-6 %κ.β. Zn- 1,2 %κ.β. Y και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους

σε διάβρωση με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις και ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης σε διάλυμα 0,1M NaCl. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ο σχηματισμός της φάσης ΠΜΚ Mg_3Zn_6Y στο κράμα Mg-6 %κ.β. Li-6 %κ.β. Zn- 1,2 %κ.β. Y οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς σε διάβρωση μέσω την καταστολής του σχηματισμού οπών στη διαβρωμένη επιφάνεια [49].

Οι Wang et al. παρασκεύασαν με χύτευση υπό ανάδευση σε υδρόψυκτο καλούπι χαλκού τα ναοκρυσταλλικά ΠΜΚ $Mg_{72}Zn_{26}Y_2$, $Mg_{72}Zn_{26}Y_2Cu_1$, $Mg_{72}Zn_{26}Y_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}$. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των εξεταζόμενων κραμάτων αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα που προσομοιάζει το θαλασσινό νερό, ενώ για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε και η συμπεριφορά σε διάβρωση καθαρού μαγνησίου. Όλα τα εξεταζόμενα ναοκρυσταλλικά ΠΜΚ εμφάνισαν υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με το καθαρό μαγνήσιο. Το ναοκρυσταλλικό ΠΜΚ $Mg_{72}Zn_{26}Y_2Cu_1$ εμφάνισε καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με τα $Mg_{72}Zn_{26}Y_2$, $Mg_{72}Zn_{26}Y_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}$. Ένας σημαντικός παράγοντας για την αύξηση της αντίστασης σε διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου είναι ο σχηματισμός ναοκρυσταλλικών φάσεων ΠΜΚ, καθώς και ενδομεταλλικών ενώσεων Mg-Y [50].

Οι Zhao et al. μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης του ΠΜΚ $Mg_{40}Zn_{55}Nd_5$ στο κράμα μαγνησίου AZ91 (9% κ.β. Al, 1 %κ.β. Zn, 0,01 %κ.β. Be), όσον αφορά την αντίσταση σε διάβρωση που επιδεικνύει. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση προσθήκης 2%, 4%, 6%, 8%, 10% κ.ο. του ΠΜΚ $Mg_{40}Zn_{55}Nd_5$ στο κράμα μαγνησίου, όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl με μετρήσεις απώλειας μάζας κατά την εμβάπτιση, καθώς και με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις. Η προσθήκη του ΠΜΚ οδηγεί σε εκλέπτυνση της μικροδομής του κράματος, ενώ το μικρότερο μέγεθος κόκκου επιτυγχάνεται με προσθήκη 6% κ.ο. $Mg_{40}Zn_{55}Nd_5$. Όλα τα εξεταζόμενα κράματα με ενίσχυση ΠΜΚ εμφανίζουν βελτιωμένη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με το μονολιθικό υλικό, ενώ τη βέλτιστη αντίσταση σε διάβρωση εμφανίζει το υλικό με ενίσχυση 6% κ.ο. $Mg_{40}Zn_{55}Nd_5$. Τα όρια κόκκων δρουν σαν ένας φυσικός φραγμός έναντι της διάβρωσης στα κράματα μαγνησίου. Έτσι, όσο μειώνεται το μέγεθος των κόκκων, αυξάνεται η πυκνότητα ορίων κόκκων ανά μονάδα επιφανείας και αρά αυξάνει η αντίσταση σε διάβρωση. Έτσι, η προσθήκη του ΠΜΚ έχει ευεργετική δράση στη βελτίωση της αντίστασης σε διάβρωση του κράματος. Επιπλέον, η προσθήκη του ΠΜΚ μειώνει την έκταση και το μέγεθος της φάσης β - $Mg_{17}Al_{12}$, έτσι μειώνονται τα μικρογαλβανικά φαινόμενα διάβρωσης, και αρά μειώνεται ο ρυθμός διάβρωσης. Οι σταθερές φάσεις ΠΜΚ είναι ομοιογενώς διεσπαρμένες στα όρια των κόκκων, αλλά και στο εσωτερικό του κράματός και έτσι συντελούν στη βελτίωση της σταθερότητας της μήτρας, και άρα στη βελτίωση της αντίστασης σε διάβρωση [51].

1.4.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Οι Balbyshev et al. εναπόθεσαν με ιοντοβολή (Sputtering) σε υπόστρωμα αλουμινίου AA2024 επικαλύψεις ΠΜΚ αποτελούμενες από $Al_{83}Co_{6.2}Fe_{5.8}Cr_{4.2}$, $Al_{69}Cu_8Fe_{11}Cr_{12}$ καθώς και συμβατικές SiCN, CrN και μελέτησαν τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση. Κατά την ανάλυση της μικροδομής των παραχθέντων επικαλύψεων παρατηρήθηκε αρκετά ομοιογενής και εκλεπτυσμένη μικροδομή με λίγες ατέλειες. Η αξιολόγηση σε διάβρωση με την τεχνική της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε διάλυμα Dilute Harrison Solution (0,35 %κ.β. $(NH_4)_2SO_4$, 0,05 %κ.β. NaCl), έδειξε ότι οι επικαλύψεις ΠΜΚ επιδεικνύουν σημαντικά καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση με σχέση με τις επικαλύψεις SiCN, CrN. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης για τα ΠΜΚ είναι δυο με τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερες σε σχέση με τις συμβατικές επικαλύψεις και τέσσερις έως πέντε τάξεις μεγέθους χαμηλότερες σε σχέση με το υπόστρωμα. Τα πειράματα συνεχούς εμβάπτισης που έλαβαν χώρα έδειξαν ότι μετά από τριάντα ημέρες οι επικαλύψεις ΠΜΚ δεν έδειξαν ίχνη διάβρωσης, σε αντίθεση με το υπόστρωμα που έδειξε ίχνη διάβρωσης από την πρώτη μέρα [52].

Το ερευνητικό ενδιαφέρον των Kang et al. επικεντρώθηκε στην παράγωγη επικαλύψεων με βάση το ΠΜΚ $Al_{65.1}Cu_{12.2}Fe_{10.2}Cr_{12.6}$ σε υπόστρωμα ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού πλάσματος χαμηλής πίεσης (LPPS). Στη συνέχεια, μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων σε ηλεκτρολύτη 1M H_2SO_4 και 0,1M NaOH. Στο όξινο περιβάλλον, η επικάλυψη εμφανίζει μια παθητική περιοχή για περίπου 1000 mV με πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης ίση με $35 \mu A/cm^2$, δείχνοντας ότι το επιφανειακό προστατευτικό φιλμ είναι σταθερό. Ο χαλκός παίζει σημαντικό ρόλο καθώς όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε χαλκό, τόσο βελτιώνεται η συμπεριφορά σε διάβρωση λόγω της ηλεκτροχημικής σειράς του χαλκού, ενώ και το χρώμιο παίζει σημαντικό ρόλο μιας και συμβάλει στη δημιουργία ενός σταθερού προστατευτικού επιστρώματος. Όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διάβρωση της επικάλυψης στο αναγωγικό περιβάλλον, δεν παρατηρείται κάποια περιοχή όπου ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος να μειώνεται σημαντικά. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επικάλυψη στο περιβάλλον του καυστικού νατρίου επέδειξε χειρότερη συμπεριφορά σε σχέση με το αντίστοιχο μονολιθικό υλικό και αυτό οφείλεται στη φυλλοειδή μικροδομή της που παρεμποδίζει το σχηματισμό προστατευτικού φιλμ. Επιπρόσθετα, η επικάλυψη επέδειξε φτωχότερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με το υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα. Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών και στα δυο περιβάλλοντα με στοιχειακή χαρτογράφηση, το επιφανειακό φιλμ που σχηματίστηκε αποτελούνταν κυρίως από οξειδία του αλουμινίου λόγω επιλεκτικής διάβρωσης του αλουμινίου [53].

Οι Balbyshev et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση της επικάλυψης ΠΜΚ $Al_{83}Co_{6.2}Fe_{5.8}Cr_{4.2}$ σε υπόστρωμα AA2024 που εναποτέθηκε με την τεχνική της ιοντοβολής

(Sputtering). Σύμφωνα με τα ευρήματα, η επικάλυψη επιδεικνύει πολύ καλή συμπεριφορά σε διάβρωση, καθιστώντας την κατάλληλο υλικό για την προστασία από διάβρωση κραμάτων αλουμινίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική [54].

Οι Bandyopadhyay et al. επικέντρωσαν το ερευνητικό τους ενδιαφέρον στη μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση του ΠΜΚ $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ που εναποτέθηκε σαν επικάλυψη σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα 304 με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού πλάσματος υπό κενό (VPS). Η συμπεριφορά σε διάβρωση αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 0,5M HCl- 0,5M NaCl και υδατικό διάλυμα 1M HCl σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς και με πειράματα εμβάπτισης σε 1M HCl. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων εμβάπτισης, η επικάλυψη από το ΠΜΚ Ti-Zr-Ni εμφανίζει σημαντικά χαμηλότερη απώλεια μάζας σε σχέση με το υπόστρωμα του ανοξειδωτού χάλυβα. Κατά την ποτενσιοδυναμική πόλωση σε διάλυμα 0,5M HCl- 0,5M NaCl, τόσο το υπόστρωμα όσο και επικάλυψη επέδειξαν συγκρίσιμα δυναμικά διάβρωσης, όμως η πυκνότητα ρεύματος του υποστρώματος είναι υψηλότερη. Επιπρόσθετα, το δυναμικό οπών για το υπόστρωμα είναι περίπου 0,5 V υψηλότερο από το δυναμικό διάβρωσης, ενώ για την επικάλυψη 0,75 V υψηλότερο από το δυναμικό διάβρωσης. Το εύρος τιμών της πυκνότητας ρεύματος για την επικάλυψη ήταν μια τάξη μεγέθους χαμηλότερες σε σχέση με το υπόστρωμα. Από τα άνωθεν προκύπτει ότι η επικάλυψη επιδεικνύει καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε διάλυμα 0,5M HCl- 0,5M NaCl. Όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διάβρωση σε διάλυμα 1M HCl, η επικάλυψη του ΠΜΚ αντιστοιχεί σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την αντίστοιχη πολυκρυσταλλική επικάλυψη, δείχνοντας ότι είναι λιγότερο προστατευτική [55].

Οι Siegmann et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση της επικάλυψης του ΠΜΚ $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$, που εναποτέθηκε με θερμικό ψεκασμό πλάσματος σε περιβάλλον κενού (VPS) σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα 304. Η συμπεριφορά σε διάβρωση, αξιολογήθηκε με μετρήσεις απώλειας μάζας κατά την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα 1M HCl καθώς και με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 1M HCl, 0,5M HCl + 0,5M NaCl. Για λόγους σύγκρισης, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση του ανοξειδωτού χάλυβα 304, πολυκρυσταλλικού $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$ και καθαρού τιτανίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η επικάλυψη του ΠΜΚ εμφανίζει μικρότερη απώλεια μάζας κατά την εμβάπτιση στο υδατικό διάλυμα 1M HCl σε σχέση με τον ανοξειδωτο χάλυβα 304. Στο υδατικό διάλυμα 0,5M HCl + 0,5M NaCl, τόσο η επικάλυψη, όσο και το υπόστρωμα, εμφανίζουν συγκρίσιμα δυναμικά διάβρωσης. Το υπόστρωμα εμφανίζει παθητικοποίηση μέχρι και για δυναμικό 0,5 V πάνω από το δυναμικό διάβρωσης, ενώ σε υψηλότερα δυναμικά ξεκινάει η διάβρωση οπών. Η επικάλυψη ΠΜΚ παθητικοποιείται μέχρι και για δυναμικό 0,75 V πάνω από το δυναμικό διάβρωσης ενώ σε υψηλότερα δυναμικά ξεκινάει η διάβρωση οπών. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κατά την ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 0,5M HCl + 0,5M NaCl η επικάλυψη ΠΜΚ αντιστοιχεί σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με

το υπόστρωμα. Κατά τη σύγκριση των καμπύλων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 1M HCl του πολυκρυσταλλικού $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$, της επικάλυψης του ΠΜΚ και του καθαρού τιτανίου, προέκυψε ότι κοντά στο δυναμικό διάβρωσης, το πολυκρυσταλλικό $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$ αντιστοιχεί σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με το τιτάνιο. Παρόλα αυτά, σε υψηλότερα δυναμικά το τιτάνιο δεν είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών, σε αντίθεση με το πολυκρυσταλλικό $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$. Κατά τη σύγκριση του πολυκρυσταλλικού $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$ με την επικάλυψη ΠΜΚ, φαίνεται ότι η επικάλυψη του ΠΜΚ αντιστοιχεί σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε όλο το εύρος της πόλωσης. Το επιφανειακό επίστρωμα που δημιουργείται στην επικάλυψη του ΠΜΚ, φαίνεται ότι είναι λιγότερο προστατευτικό σε σχέση με εκείνο που δημιουργείται στην επιφάνεια του πολυκρυσταλλικού $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$ και έτσι οδηγεί σε μεγαλύτερο όγκο διάλυσης υλικού. Κατά την εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών, η επικάλυψη ΠΜΚ εμφάνισε περισσότερες οπές μικρού μεγέθους, ενώ το πολυκρυσταλλικό $Ti_{41.5}Zr_{41.2}Ni_{17}$ εμφάνισε λιγότερες οπές με πιο μεγάλο μέγεθος [56].

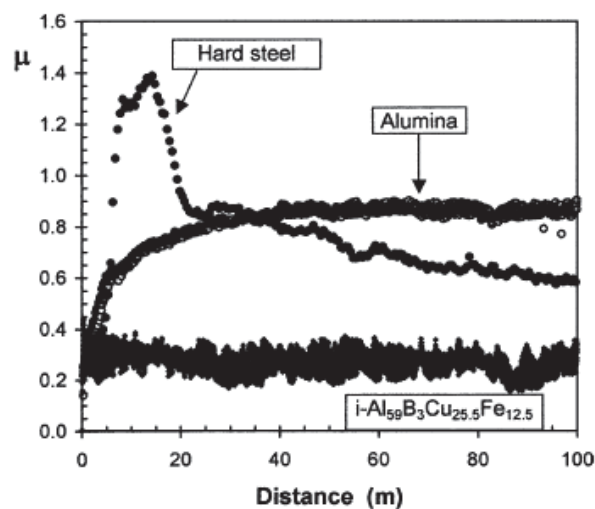
1.5 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

1.5.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΜΟΝΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Οι Zhang et al. παρασκεύασαν με την τεχνική της χύτευσης το ΠΜΚ Mg-Zn-Y με διαφορετικές συστάσεις (Mg-25 Zn1-1.5, 2, 2.5 Y %κ.α.) και μελέτησαν τη συμπεριφορά του σε τριβή και φθορά σε θερμοκρασία δωματίου. Ως αντιμαχόμενο σώμα επιλέχθηκε χάλυβας (GCr15). Η ταχύτητα ολίσθησης που επιλέχθηκε ήταν ίση με 0,42 m/s ενώ τα επιβαλλόμενα φορτία ήταν ίσα με 10 N, 30 N, 50 N, 70N. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ο συντελεστής τριβής μειώνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου για όλες τις συστάσεις, ενώ τα υψηλά επιβαλλόμενα φορτία οδηγούν σε υψηλή πλαστική παραμόρφωση των επιφανειών επαφής. Ο συντελεστής τριβής και η απώλεια μάζας στην αρχή μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Y, ενώ στη συνέχεια αυξάνουν. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ΠΜΚ Mg-25Zn-2Y επέδειξε το χαμηλότερο συντελεστή τριβής και την εν γένει καλύτερη συμπεριφορά σε φθορά σε σχέση με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες συστάσεις [57].

Οι Dubois et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε φθορά διαφόρων ΠΜΚ όπως $Al_{59}B_3Cu_{25.5}Fe_{12.5}$, $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$, $Al_{13}Fe_4$, $Al_{55}Cr_{30}Fe_{15}$ και συνέκριναν τη συμπεριφορά τους με αυτή διαφόρων ενδομεταλλικών ενώσεων του αλουμινίου, με καθαρό αλουμίνιο, καθαρό χαλκό, σκληρό χάλυβα και αλούμινα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειράματα έλαβαν χώρα σε

διάταξη pin-on-disk σε περιβάλλον κενού (10^{-5} mbar). Σαν αντιμαχόμενο υλικό επιλέχθηκε χρωμιούχος χάλυβας υψηλού άνθρακα ενώ το επιβαλλόμενο φορτίο ήταν ίσο με 2 N. Τέλος, η διανυθείσα απόσταση ήταν ίση με 100 m. Όσον αφορά το συντελεστή τριβής (**Διάγραμμα 1.3**), δυο διαφορετικές τάσεις εντοπίστηκαν: Από τη μια ο συντελεστής τριβής μειώνεται με την αύξηση της σκληρότητας, όπως και αναμενόταν, αλλά αυτή η τάση ισχύει για μερικά μόνο από τα εξεταζόμενα υλικά. Από την άλλη, ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών συντελεστή τριβής παρουσιάζονται ανάμεσα στα ΠΜΚ, κράματα και καθαρά μέταλλα όπου ο συντελεστής τριβής αυξάνει με την αύξηση της σκληρότητας [58].



Διάγραμμα 1.3: Απεικόνιση της μεταβολής του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το ΠΜΚ $\text{Al}_{59}\text{B}_3\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ καθώς και για χάλυβα υψηλής σκληρότητας και αλούμινα [58].

Ο Zhang και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν με χύτευση καθώς και με κωνομεταλλουργία το ΠΜΚ $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ και μελέτησαν τη συμπεριφορά του σε φθορά με τη βοήθεια διάταξης pin-on-ring. Αξίζει να σημειωθεί ότι για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκε και η συμπεριφορά σε φθορά κοινού χάλυβα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα καθώς και της ενδομεταλλικής ένωσης Al_4Cu_9 . Σαν αντιμαχόμενο υλικό επιλέχθηκε χάλυβας σκληρότητας HRC 42-45. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι συντελεστές τριβής για το ΠΜΚ AlCuFe είναι πολύ χαμηλοί και αντιστοιχούν μόλις στο ένα τρίτο του συντελεστή τριβής του κοινού ανθρακούχου χάλυβα. Ο χαμηλός συντελεστής τριβής οφείλεται στην πλαστική παραμόρφωση της επιφάνειας του ΠΜΚ, στην υψηλή σκληρότητα καθώς και στο πορώδες [59].

Οι Ko et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε τριβή ανάμεσα σε υψηλής καθαρότητας μονοκρυσταλλικά ΠΜΚ $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού (10^{-10} Torr).

Αξιοσημείωτο είναι ότι κατά τα πειράματα τριβής οι επιφάνειες των ΠΜΚ δεν έδειξαν τάση για προσκόλληση γεγονός που δείχνει ότι οι τριβολογικές ιδιότητες των ΠΜΚ επηρεάζονται από την επιμόλυνση με οξυγόνο ή την επαφή με τον αέρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ΠΜΚ με καθαρή επιφάνεια έχουν πολύ χαμηλούς συντελεστές τριβής, ενώ συγκρίσιμο συντελεστή τριβής από τα καθαρά μέταλλα έχει μόνο το βολφράμιο [60].

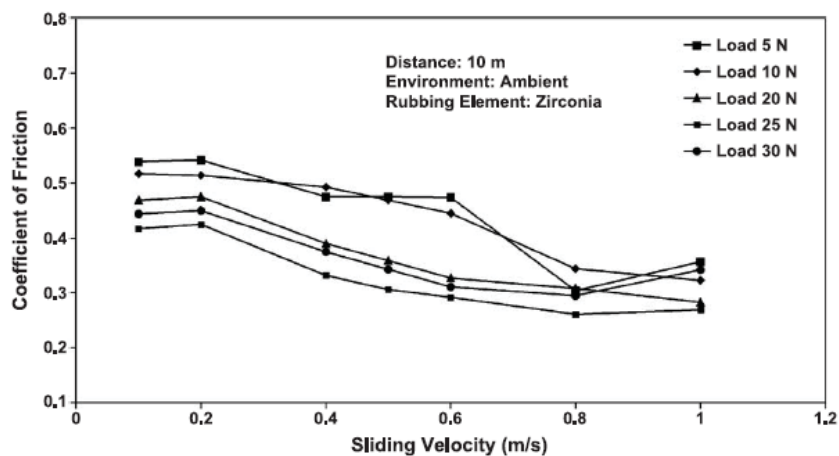
Οι Somekawa et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε φθορά και τριβή του κράματος Mg-14 %κ.β. Zn-2,9 %κ.β. Υ που περιλαμβάνει μια φάση ΠΜΚ και παρασκευάστηκε με χύτευση. Το κράμα υπέστη θερμική κατεργασία (460 °C για 24h και στη συνέχεια στους 400 °C για 48h) έτσι ώστε να αυξηθεί το ποσοστό της φάσης ΠΜΚ ενώ υπέστη και την κατεργασία της διέλασης για λόγους σύγκρισης μεταξύ των διαφορετικών διαμορφώσεων. Τα πειράματα φθοράς έλαβαν χώρα σε διάταξη pin-on-disk με το αντιμαχόμενο σώμα να είναι Fe-Cr-C, ταχύτητα ολίσθησης ίση με 80 mm/sec, απόσταση ολίσθησης 288 m και επιβαλλόμενο φορτίο ίσο με 50 N. Σύμφωνα με τα ευρήματα, μια μέθοδος για να βελτιωθεί η συμπεριφορά σε φθορά είναι η ομοιόμορφη κατανομή φάσεων ΠΜΚ στη μήτρα που αποτελείται από ευμεγέθεις κόκκους. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η εκλέπτυνση κόκκων δεν αποτελεί παράγοντα βελτίωσης της συμπεριφοράς σε φθορά μιας και οδήγησε σε ολίσθηση μεταξύ των κόκκων και άρα σε μείωση της σκληρότητας του κράματος [61].

Αξίζει να σημειωθεί ότι ένας αριθμός μελετών έχει ασχοληθεί με την αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε τριβή και φθορά συνθέτων μήτρας πολυμερούς με ενίσχυση διαφόρων ΠΜΚ όπως $Pt_{80}Zr_{20}$ [62], $Al_{65}Cu_{25}Fe_{12}$ [63-64], $Al_{72}Ni_{18}Co_{20}$ [65]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών, η εισαγωγή των ΠΜΚ, έχει ευεργετική δράση στη μείωση του ρυθμού φθοράς των συνθέτων υλικών.

1.5.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΠΟΛΥΠΛΟΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Οι Bandyopadhyay et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε τριβή και φθορά της επικάλυψης ΠΜΚ $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ που εναποτέθηκε με ψεκασμό πλάσματος υπό κενό (VPS) σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα 304. Η αξιολόγηση της τριβολογικής συμπεριφοράς έγινε με διάταξη pin-on-disk, ενώ σαν αντιμαχόμενα σώματα επελέγησαν χάλυβας 100Cr6 και ZrO_2 . Ο συντελεστής τριβής και για τα δύο αντιμαχόμενα σώματα, μειώνεται με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης αλλά και του φορτίου (**Διάγραμμα 1.4**). Αυτή η τάση είναι πιο εμφανής στις μετρήσεις που χρησιμοποιήθηκε η ζirkονία σαν αντιμαχόμενο σώμα. Σε χαμηλή ταχύτητα ολίσθησης (0,2 m/s) με αντιμαχόμενο σώμα τη ζirkονία, η πλαστική παραμόρφωση που παρατηρείται είναι περιορισμένη ενώ η ζirkονία υπόκειται σε θραύση λόγω της

αλληλεπίδρασης με τη σκληρή επικάλυψη του ΠΜΚ. Η τριβή που παρατηρείται ανάμεσα στα αντιμαχόμενα σώματα είναι υψηλή. Καθώς η ταχύτητα ολίσθησης αυξάνει πάνω από 0,4 m/s, η θερμοκρασία λόγω της τριβής αυξάνει και έτσι η επικάλυψη «μαλακώνει» και παρατηρείται πιο έντονη πλαστική παραμόρφωση. Παρόμοιες παρατηρήσεις γίνονται και σε χαμηλό επιβαλλόμενο φορτίο (10 N) όπου η πλαστική παραμόρφωση του ΠΜΚ είναι περιορισμένη, ενώ σωματίδια που προέρχονται από τη θραύση της ζirkονίας βρίσκονται σε αφθονία. Σε αυτό το καθεστώς παρατηρείται υψηλός συντελεστής τριβής. Για επιβαλλόμενο φορτίο ίσο με 20 N, η θερμοκρασία κατά την επαφή των δυο αντιμαχόμενων σωμάτων είναι αρκετά υψηλή και έτσι «μαλακώνει» το άνωθεν μέρος της επικάλυψης και οδηγεί σε μειωμένο συντελεστή τριβής. Όταν χρησιμοποιείται σαν αντιμαχόμενο υλικό ο χάλυβας, δεν παρατηρείται αυτή η μετάβαση μιας και ο χάλυβας έχει υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα και μεταφέρει τη θερμότητα που δημιουργείται στο σημείο επαφής των δυο αντιμαχόμενων σωμάτων και έτσι η επικάλυψη διατηρεί τη σκληρότητα της ενώ δεν παρατηρούνται και φαινόμενα θραύσης [66].



Διάγραμμα 1.4: Μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της ταχύτητας ολίσθησης για την επικάλυψη ΠΜΚ $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ με αντιμαχόμενο σώμα ZrO_2 για διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία [66].

Οι Sordelet et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε φθορά απόξεσης σύνθετων επικαλύψεων που περιλαμβάνουν το ΠΜΚ Al-Cu-Fe. Το ΠΜΚ που επιλέχθηκε ήταν το $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ ενώ προστέθηκε σε φάση ενίσχυσης η όγκιμη FeAl. Οι επικαλύψεις εναποτέθηκαν με την τεχνική του ψεκασμού με τόξο πλάσματος σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα 304. Οι δοκιμές φθοράς απόξεσης έγιναν σύμφωνα με τις οδηγίες του ASTM-G65, όπου το δείγμα βρίσκεται σε επαφή με έναν τροχό που κινείται ενώ υπάρχει σταθερή ροή από αποξεστικά σωματίδια από SiC. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι επικαλύψεις από ΠΜΚ έδειξαν πολύ ψαθυρή συμπεριφορά ενώ η προσθήκη της όγκιμης φάσης FeAl δείχνει να βελτιώνει τη συμπεριφορά σε φθορά αυξάνοντας τη δυσθραυστότητα της επικάλυψης. Παρόλα

αυτά, η επικάλυψη με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε FeAl δεν επέδειξε τη χαμηλότερη απώλεια υλικού. Έτσι, η προσθήκη μόλις 1% κ.ο. Fe-Al οδήγησε στην παραγωγή της επικάλυψης με τη μέγιστη σκληρότητα και την υψηλότερη αντίσταση σε φθορά απόξεσης [67].

Οι Zhou et al μελέτησαν τις τριβολογικές ιδιότητες του ΠΜΚ $Al_{71}Cu_{10}Fe_{8.5}Cr_{10.5}$ που εναποτέθηκε με την τεχνική του ψεκασμού πλάσματος χαμηλής πίεσης (LPPS) σε υπόστρωμα τιτανίου. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η συμπεριφορά σε φθορά ήταν τύπου block-on-wheel, όπου το αντιμαχόμενο σώμα ήταν χάλυβας τύπου GCr15 που είχε υποστεί σκλήρυνση. Σύμφωνα με τα ευρήματα, η επικάλυψη του ΠΜΚ $Al_{71}Cu_{10}Fe_{8.5}Cr_{10.5}$ έχει εξαιρετική αντίσταση σε ξηρή φθορά ολίσθησης λόγω της υψηλής σκληρότητας και έτσι αποτελεί μια ελκυστική επιφανειακή τροποποίηση για τη βελτίωση της συμπεριφοράς φθορά του τιτανίου [68].

Οι Fleury et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε φθορά και τριβή του ΠΜΚ $Al_{75.2}Ni_{11.5}Co_{10.6}Si_{2.7}$ που εναποτέθηκε με θερμικό ψεκασμό υψηλής ταχύτητας (HVOF) σε υπόστρωμα ανοξείδωτου χάλυβα. Η συμπεριφορά σε φθορά αξιολογήθηκε με τη χρήση συσκευής flat-on-flat, ενώ σαν αντιμαχόμενο σώμα επιλέχθηκε επιχρωμιωμένος χυτοσίδηρος. Σε θερμοκρασία δωματίου, η απώλεια μάζας της επικάλυψης αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου, της ταχύτητας ολίσθησης και της απόστασης ολίσθησης. Κατά τη μελέτη της επιφάνειας επαφής της επικάλυψης εμφανίστηκε ένα νέο επίστρωμα που αποτελούνταν από θραύσματα του αντιμαχόμενου σώματος αλλά και της επικάλυψης. Η επιλογή μετρίου επιβαλλόμενου φορτίου, υψηλής ταχύτητας ολίσθησης και υψηλής θερμοκρασίας, οδηγεί στο σχηματισμό πυκνών υποεπιφανειακών υποστρωμάτων που βελτιώνουν τη συμπεριφορά σε φθορά. Επιπρόσθετα, η επιλογή αυτών των συνθηκών ευνοεί το σχηματισμό συσσωματωμάτων που οδηγεί σε ελαφρά μείωση του συντελεστή τριβής [69].

Οι Phillips et al. μελέτησαν την τριβολογική συμπεριφορά επικαλύψεων του ΠΜΚ $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα υπερκράματος Inconel, καθώς και σε χάλυβα 52100 με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering). Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε φθορά έγινε σε τριβόμετρο τύπου pin-on-disk σε θερμοκρασίες 25 °C, 150 °C, 300 °C, 450 °C, 600 °C, ενώ η απόσταση ολίσθησης που επιλέχθηκε ήταν ίση με 600 m. Η παρούσα έρευνα, εστιάστηκε στη μελέτη της τριβολογικής συμπεριφοράς υλικών με παρόμοιες συστάσεις αλλά διαφορετική κρυσταλλική δομή, και στην αξιολόγηση των διαφορών στην τριβολογική συμπεριφορά ανάμεσα σε επικαλύψεις ΠΜΚ και σε αντίστοιχες συμβατικές επικαλύψεις. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συμπεριφορά σε φθορά των δυο διαφορετικών δομών είναι παρόμοια. Παρόλα αυτά, οι συντελεστές τριβής για τις επικαλύψεις ΠΜΚ στις θερμοκρασίες 150 °C, 300 °C και 450 °C ήταν κατά 25% χαμηλότεροι σε σχέση με τις αντίστοιχες συμβατικές κρυσταλλικές επικαλύψεις. Η χαμηλή δυσθραυστότητα των ΠΜΚ οδηγεί στην ψαθυρή τους θραύση, και έτσι σε πειράματα φθοράς σε μεγάλη απόσταση ολίσθησης μεγάλες ποσότητες ψηγμάτων συσσωρεύονται. Τα σχηματιζόμενα ψήγματα επηρεάζουν σημαντικά το συντελεστή

τριβής και τη συμπεριφορά σε φθορά. Συνεπώς, ο συντελεστής τριβής σχετίζεται άμεσα με την εναπόθεση ψηγγμάτων στην επικάλυψη, καθώς η φθορά ολίσθησης βρίσκεται σε εξέλιξη. Γενικά, ο σχηματισμός ψηγγμάτων, η οξειδωση και η ψαθυρή θραύση οδηγούν σε υψηλότερους ρυθμούς φθοράς. Συνεπώς, η βελτίωση της δυσθραυστότητας των επικαλύψεων ΠΜΚ θα μειώσει τη φθορά και άρα το σχηματισμό ψηγγμάτων και θα βελτιώσει τη συμπεριφορά τους σε φθορά [70].

Οι Fleury et al. εναπόθεσαν τα ΠΜΚ Al-Cu-Fe-Cr-B, Al-Ni-Co-Si σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού υψηλής ταχύτητας (HVOF) και του ατμοσφαιρικού ψεκασμού πλάσματος (APS). Στην συνέχεια, μελέτησαν τη συμπεριφορά τους σε φθορά με την χρήση συσκευής flat-on-flat ενώ το αντιμαχόμενο σώμα που επιλέχτηκε ήταν επιχρωμιωμένος χυτοσίδηρος (Πάχος επιχρωμίωσης 140 μm). Σύμφωνα με τα ευρήματα, οι πιο σκληρές επικαλύψεις Al-Cu-Fe-Cr-B επέδειξαν χαμηλό συντελεστή τριβής και υψηλή αντίσταση σε φθορά. Τη βέλτιστη συμπεριφορά επέδειξε το ΠΜΚ Al-Ni-Co-Si που εναποτέθηκε με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού. Σύμφωνα με τον μηχανισμό φθοράς, κατά την ολίσθηση η επικάλυψη του ΠΜΚ λόγω της ψαθυρής της φύσης, υπόκειται σε συνεχή θραύση και τα σωματίδια των ψηγγμάτων που σχηματίζονται, μεταφέρονται στο επιχρωμιωμένο αντιμαχόμενο σώμα, δημιουργώντας έτσι ένα νέο επιφανειακό φιλμ. Συνεπώς το τριβοζεύγος ενώ αρχικά αποτελούνταν από την επικάλυψη και το επιχρωμιωμένο αντιμαχόμενο σώμα, στη συνέχεια αποτελείται από την επικάλυψη και το νέο επίστρωμα που αποτελείται από τα ψήγματα της επικάλυψης και τον επιχρωμιωμένο χυτοσίδηρο. Σε συνθήκες ξηρής ολίσθησης, το πάχος του νέου αυτού επιστρώματος αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης [71].

Οι Matthews et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης διαφόρων ΠΜΚ που εναποτέθηκαν με την τεχνική του ψεκασμού με πλάσμα σε διάφορα μεταλλικά υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα, εναποτέθηκαν $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12} + 1\% \kappa.\beta. \text{FeAl}$, $\text{Al}_{70.9}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_{0.1}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10} + 1\% \kappa.\beta. \text{FeAl}$ καθώς και εργαλειοχάλυβας 01 κατά AISI, WC-6 $\% \kappa.\beta. \text{Co}$ σε υπόστρωμα αλουμινίου, χάλυβα, νικελίου και τιτάνιου με πάχος επικάλυψης περίπου 0,5 μm . Τα πειράματα φθοράς ολίσθησης έλαβαν χώρα σε τριβόμετρο τύπου pin-on-disk, με αντιμαχόμενο σώμα εργαλειοχάλυβα τύπου D3 κατά AISI. Οι ρυθμοί φθοράς των επικαλύψεων ήταν συγκρίσιμοι ή υψηλότεροι σε σχέση με τα εξεταζόμενα μεταλλικά υλικά. Αξίζει πάντως να σημειωθεί ότι οι σκληρότητες των επικαλύψεων που αποτελούνταν από ΠΜΚ ήταν μικρότερες σε σχέση με τα αντίστοιχα μεταλλικά υλικά. Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι ρυθμοί φθοράς ανάμεσα στα $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12} + 1\% \kappa.\beta. \text{FeAl}$ και τα άλλα εξεταζόμενα ΠΜΚ διαφέρουν σημαντικά. Επιπρόσθετα, η προσθήκη 1 $\% \kappa.\beta. \text{FeAl}$ έχει πολύ μικρή επίδραση στη συμπεριφορά σε φθορά. Συμπερασματικά, η ασυνήθιστη μικροδομή των ΠΜΚ δεν έχει σαν αποτέλεσμα απαραίτητα ιδιαίτερως αυξημένη αντίσταση σε

φθορά, ενώ τα ΠΜΚ που αποτελούνται από διαφορετικές φάσεις έχουν διαφορετική συμπεριφορά σε φθορά κάτω από τις ίδιες συνθήκες [72].

Οι Khun et al. εναπόθεσαν τιτάνιο μαζί με το ΠΜΚ $Al_{70}Fe_{20}Cr_{10}$ σε υπόστρωμα τιτανίου με τη χρήση της τεχνικής του ψεκασμού εν ψυχρώ. Η συμπεριφορά σε φθορά της επικάλυψης, αξιολογήθηκε με τη χρήση τριβομέτρου τύπου ball-on-disk υπό την επίδραση δυο διαφορετικών επιβαλλόμενων φορτίων (1, 2 N), έναντι αντιμαχόμενου σώματος χάλυβα 100Cr6. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η εισαγωγή 10 %κ.β. σωματιδίων Al-Fe-Cr στην επικάλυψη βελτίωσε σημαντικά τη συμπεριφορά σε φθορά σε σχέση με την επικάλυψη καθαρού τιτανίου. Επιπρόσθετα, η αύξηση της ενίσχυσης με 20 %κ.β. σωματιδίων Al-Fe-Cr βελτίωσε περαιτέρω τη συμπεριφορά σε τριβή και φθορά της σύνθετης επικάλυψης. Σε αντίθεση, η τριβολογική συμπεριφορά της επικάλυψης Ti-30 %κ.β. Al-Fe-Cr ήταν χειρότερη λόγω της σημαντικής αύξησης των μικροπόρων. Σε κάθε περίπτωση, οι σύνθετες επικαλύψεις με την εισαγωγή ΠΜΚ Al-Fe-Cr οδηγούν σε σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς σε φθορά, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι η σύνθετη επικάλυψη με 20 %κ.β. Al-Fe-Cr επέδειξε τη βέλτιστη συμπεριφορά [73].

Οι Guo et al. επικέντρωσαν τις ερευνητικές τους προσπάθειες στη μελέτη της τριβολογικής συμπεριφοράς επικαλύψεων μεταλλικής μήτρας με ενίσχυση σωματιδίων ΠΜΚ. Η εναπόθεση των επικαλύψεων Cu-8 %κ.β. Sn με ενίσχυση $Al_{59.1}Cu_{25.6}Fe_{12.2}B_{3.2}$ σε υπόστρωμα χαμηλά κραματωμένου χάλυβα έγινε με ψεκασμό εν ψυχρώ, ενώ επιλέχθηκαν τρεις συστάσεις του σύνθετου: 19.5 % κ.ο., 36.8 % κ.ο. και 57.6 % κ.ο. ενίσχυσης αντίστοιχα. Τα πειράματα φθοράς έλαβαν χώρα σε τριβόμετρο τύπου ball-on-disk με αντιμαχόμενο σώμα από WC-Co. Η σκληρότητα των επικαλύψεων αυξήθηκε με την αύξηση της φάσης ενίσχυσης. Ο συντελεστής τριβής μειώθηκε ελαφρώς με την αύξηση της ενίσχυσης ενώ η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ΠΜΚ βελτίωσε τη συμπεριφορά σε φθορά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια ενίσχυσης μείωσαν το πάχος του φιλμ που δημιουργήθηκε λόγω τριβής. Σε αντίθεση, οι μεγαλύτερες συστάσεις οδηγούν σε αυξημένους συντελεστές φθοράς, μιας και τα σωματίδια ΠΜΚ που αποκολλούνται από τη μήτρα προκαλούν απόξεση [74].

Οι Shaitura et al. μελέτησαν την αντίσταση σε φθορά επικάλυψης με μήτρα χαλκού και ενίσχυση ΠΜΚ $Al_{65}Cu_{13}Fe_{22}$ με ποσοστά 8 %κ.β. και 26 %κ.β. ενίσχυσης αντίστοιχα, που εναποτέθηκε με την τεχνική του ψεκασμού αερίου εν ψυχρώ (CGDS). Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε φθορά έλαβε χώρα σε τριβόμετρο τύπου pin-on-disk, ενώ το αντιμαχόμενο σώμα που επιλέχθηκε ήταν κοινός χάλυβας. Σύμφωνα με τα ευρήματα, σημαντική βελτίωση της τριβολογικής συμπεριφοράς του υλικού λαμβάνει χώρα με την εισαγωγή της φάσης ενίσχυσης του ΠΜΚ. Η βέλτιστη αντίσταση σε φθορά αντιστοιχεί στη σύνθετη επικάλυψη με σωματίδια του ΠΜΚ μεγέθους 3 μm [75].

Οι Silva Guedes Lima et al. επικέντρωσαν την έρευνά τους στην παραγωγή επικαλύψεων ΠΜΚ $Al_{59}B_3Cu_{25}Fe_{13}$ με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού φλόγας υψηλής

ταχύτητας (HVOF) με τη χρήση ενδιάμεσου επιστρώματος Al_4Cu_9 πάνω σε υπόστρωμα χάλυβα υψηλού άνθρακα 1010. Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε φθορά έγινε με τη χρήση τριβόμετρου τύπου pin-on-disk, ενώ σαν αντιμαχόμενα σώματα επιλέχθηκαν ο χάλυβας 100Cr6 και WC-Co. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις, με τη χρήση του χάλυβα σαν αντιμαχόμενο σώμα η επικάλυψη παραμορφώθηκε σε σημαντικό βαθμό αλλά χωρίς να επέλθει θραύση, αναδεικνύοντας την ικανότητα για αυτό-λίπανση του επιστρώματος. Συνεπώς οι επικαλύψεις με βάση τα ΠΜΚ που παρασκευάζονται με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού υψηλής φλόγας, είναι υποψήφια υλικά για χρήση σε εφαρμογές όπου τα εξαρτήματα έρχονται σε επαφή με επιφάνειες σκληρού χάλυβα ειδικά σε συνθήκες όπου δεν υπάρχει λίπανση ή σε περιβάλλον κενού [76].

Οι Kim et al. μελέτησαν την τριβολογική συμπεριφορά της επικάλυψης του ΠΜΚ $Al_{62.5}Cu_{25.5}Fe_{12}B_{0.3}$, που εναποτέθηκε σε υπόστρωμα κοινού ανθρακούχου χάλυβα με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού με πλάσμα (APS). Σύμφωνα με τα ευρήματα, ο συντελεστής τριβής καθώς και η αντίσταση σε φθορά, εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της μικροδομής, όπως η μικροσκληρότητα και το πορώδες. Αξίζει να σημειωθεί ότι τη βέλτιστη τριβολογική απόκριση, εμφάνισε η επικάλυψη με τη χαμηλότερη μικροσκληρότητα και το χαμηλότερο πορώδες [77].

Οι Cai et al. εναπόθεσαν το ΠΜΚ $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ σε υπόστρωμα κράματος τιτανίου (2,5 %κ.β. Al, 5%κ.β. V, 5% κ.β. Mo) με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού πλάσματος με χαμηλή πίεση (LPPS). Η συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης αξιολογήθηκε με τριβόμετρο τύπου block-on-wheel με χρήση αντιμαχόμενου σώματος σκληρυνόμενου χάλυβα τύπου GCr15. Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκε η απόκριση σε φθορά ολίσθησης του υποστρώματος τιτανίου. Η απώλεια μάζας της επικάλυψης του ΠΜΚ ήταν πολύ χαμηλή και έμεινε σχεδόν σταθερή με την αύξηση του χρόνου ολίσθησης, του φορτίου, αλλά και με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης. Αντίθετα, η απώλεια μάζας του κράματος τιτανίου αυξήθηκε πολύ με την αύξηση του χρόνου ολίσθησης, του φορτίου αλλά και της ταχύτητας ολίσθησης. Η απώλεια μάζας της επικάλυψης του ΠΜΚ ήταν έως και 150 φορές μικρότερη σε σχέση με την απώλεια μάζας του επιστρώματος. Κατά τη μελέτη των φθαρμένων επιφανειών, προέκυψε ότι η επιφάνεια του κράματος τιτανίου εμφάνισε έντονη φθορά αποκόλλησης, καθώς και έντονη πλαστική παραμόρφωση. Αντίθετα, κατά τη μελέτη της φθαρμένης επιφάνειας της επικάλυψης του ΠΜΚ, αυτή εμφάνισε ομαλή μορφολογία, χωρίς σημάδια πλαστικής παραμόρφωσης ή μικρορωγμές. Συνεπώς, βγαίνει τα συμπεράσματα, ότι η αντίσταση σε φθορά του κράματος τιτανίου μπορεί να αυξηθεί με την εναπόθεση επικάλυψης του ΠΜΚ $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. Η βελτιωμένη αντίσταση σε φθορά μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή σκληρότητα της επικάλυψης καθώς και στο σχηματισμό ενός τριβοφίλμ στην επιφάνειά του [78].

Οι Feng et al. εναπόθεσαν με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού πλάσματος (APS), την επικάλυψη του ΠΜΚ $Al_{26}Cu_{26}Fe_{12}$ σε υπόστρωμα κοινού ανθρακούχου χάλυβα και στη

συνέχεια προχωρήσαν σε επανάτηση της επικάλυψης με laser. Η τριβολογική συμπεριφορά της επικάλυψης αξιολογήθηκε με τριβόμετρο τύπου ball-on-disk με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος χάλυβα GCr15 και επιβαλλόμενο φορτίο ίσο με 10 N. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 50 °C στους 650 °C με ρυθμό αύξησης 50 °C. Τόσο ο συντελεστής τριβής, όσο και ο μηχανισμός φθοράς, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Ο συντελεστής τριβής της επικάλυψης του ΠΜΚ $Al_{26}Cu_{26}Fe_{12}$ σε θερμοκρασία δωματίου ήταν 1-1,5 ενώ στους 150 °C ήταν περίπου 2 και παρέμεινε σταθερός μέχρι και τους 350 °C. Στους 550 °C, ο συντελεστής τριβής ήταν 1,2 και παρέμεινε σταθερός μέχρι τους 650 °C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε μετάβαση στο μηχανισμό φθοράς, από φθορά απόξεσης στη θερμοκρασία δωματίου, σε φθορά προσκόλλησης και οξειδωση στους 400 °C και έντονη φθορά προσκόλλησης που προκλήθηκε από τη μεταφορά υλικού από το αντιμαχόμενο σώμα στους 650 °C [79].

Οι Yuan et al. εναπόθεσαν την επικάλυψη του ΠΜΚ $Al_{62}Cu_{26}Fe_{12}$ με θερμικό ψεκασμό πλάσματος (APS) σε υπόστρωμα κοινού ανθρακούχου χάλυβα, και στη συνέχεια μελέτησαν την επίδραση της επανάτηξης με laser στην επικάλυψη. Οι τριβολογικές ιδιότητες των παραχθέντων επικαλύψεων, μελετήθηκαν με τριβόμετρο τύπου pin-on-ring, με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος ανθρακούχου χάλυβα ($Hv=275$) με επιβαλλόμενο φορτίο ίσο με 20N. Αξίζει να σημειωθεί ότι αξιολογήθηκαν τόσο η μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης, όσο και η απώλεια μάζας πριν και μετά από τις μετρήσεις φθοράς. Εμφανίστηκαν σημαντικές διαφορές στο συντελεστή τριβής της επικάλυψης χωρίς την κατεργασία της επανάτηξης με laser, και εκείνης που επανατήχθηκε με laser, γεγονός που αποδόθηκε στις διαφορετικές φάσεις από τις οποίες αποτελούνται οι δυο επικαλύψεις. Η συμπεριφορά σε φθορά των επικαλύψεων που επανατήχθηκαν με laser, βελτιώθηκε μόνο για εκείνες που περιείχαν υψηλά ποσοστά της φάσης $i-AlCuFe$ [80].

Οι Fleury et al. εναπόθεσαν επικαλύψεις του ΠΜΚ $Al_{75.2}Ni_{11.5}Co_{10.6}Si_{2.7}$ με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού πλάσματος (APS) και του θερμικού ψεκασμού υψηλής ταχύτητας (HVOF), σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα 304. Η μεταβολή του συντελεστή τριβής και του ρυθμού φθοράς αξιολογήθηκε με τριβόμετρο τύπου flat-on-flat, με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος χυτοσιδήρου που είχε επιχρωμιωθεί. Επιλέχθηκαν διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία (10-200 N), ταχύτητες ολίσθησης (0,14-0,56 m/s) ενώ οι θερμοκρασίες που έλαβαν χώρα οι μετρήσεις κυμάνθηκαν από 250 °C– 450 °C. Ο συντελεστής τριβής των μελετούμενων επικαλύψεων σταθεροποιήθηκε μετά από 10 m, λόγω της αφαίρεσης του επιστρώματος οξειδίου που αρχικά βρισκόταν στην επιφάνεια του επιστρώματος και την αποκατάσταση της επαφής μεταξύ των καθαρών επιφανειών των αντιμαχόμενων σωμάτων. Η θερμοκρασία και το επιβαλλόμενο φορτίο δεν είχαν ιδιαίτερη επίδραση στο συντελεστή τριβής, ενώ ο συντελεστής τριβής μειώθηκε σημαντικά με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επικάλυψη που εναποτέθηκε με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού υψηλής

ταχύτητας είχε πιο λεπτή μικροδομή και υψηλότερη μικροσκληρότητα σε σχέση με την επικάλυψη που εναποτέθηκε με θερμικό ψεκασμό πλάσματος, και έτσι εμφάνισε χαμηλότερο συντελεστή τριβής. Σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και χαμηλού επιβαλλόμενου φορτίου, η επικάλυψη με θερμικό ψεκασμό υψηλής ταχύτητας εμφάνισε σημαντικά καλύτερη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με την επικάλυψη που εναποτέθηκε με θερμικό ψεκασμό πλάσματος. Σε πιο έντονες συνθήκες φθοράς, οι δύο διαφορετικοί τύποι επικαλύψεων, δεν εμφάνισαν σημαντικές διαφορές. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συμπεριφορά σε φθορά των επικαλύψεων ΠΜΚ, εξαρτάται από τη φύση και τις ιδιότητες των επιφανειών επαφής κατά τη διάρκεια της ολίσθησης, παρά από τις ιδιότητες των επιφανειών των αρχικών υλικών [81].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J. M. Dubois, E. Ferre (Eds), Complex Metallic Alloys: Fundamentals and applications, Wiley-VCH, 2011, ISBN: 978-3-527-32523-8.
2. J. M. Dubois, Book series on Complex Metallic Alloys: Volume 2, Properties and applications of complex intermetallics, World Scientific Publishing, 2008, ISBN: 978-981-4261-63-0.
3. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, Metallic phase with long range orientational order and no translational symmetry, *Physical Review Letters*, 1984, 53, 1951-1953.
4. V. Elser, C. L. Henley, Crystal and quasicrystal structures Al-Mn-Si alloys, *Physical Review Letters*, 1985, 55, 2883-2886.
5. M. Wollgarten, M. Bartschs, U. Messerschmidt, M. Feuerbacher, R. Rosenfeld, M. Beyss, K. Urban, In situ observation of dislocation motion in icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals, *Philosophical Magazine Letters*, 1994, 71, 99-105.
6. H. Akiyama, Y. Honda, T. Hashimoto, K. Edagawa, S. Takeuchi, Toward insulating quasicrystalline alloy in Al-Pd-Re icosahedral phase, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1993, 32, 1003-1004.
7. A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1987, 26, 692-699.
8. K. Hiraga, B. P. Zhang, M. Hirabayashi, A. Inoue, T. Masumoto, Highly ordered icosahedral quasicrystal of Al-Cu-Fe alloy studied by electron diffraction and high-resolution electron microscopy, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1988, 27, L951-L953.
9. X. Z. Li, C. Dong, J. M. Dubois, Structural study of crystalline approximants of the Al-Cu-Fe-Cr decagonal quasicrystal, *Journal of Applied Crystallography*, 1995, 28, 96-104.
10. D. W. Deng, Z. M. Mo, K. H. Kuo, Crystal structure of the orthorhombic Al₄(Cr,Fe) approximant of the Al-Cr-Fe decagonal quasicrystal, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16, 2283-2296.
11. E. Bauer, H. Kaldarar, R. Lackner, H. Michor, W. Steiner, E. W. Scheidt, A. Galatanu, F. Marabelli, T. Wazumi, K. Kumagai, M. Feuerbacher, Superconductivity in the complex metallic alloy β -Al₃Mg₂, *Physical Review B*, 2007, 76, 014528-1-014528-7.
12. J. Ragani, P. Donnadieu, C. Tassin, J. J. Blandin, High-temperature deformation of the γ -Al₁₇Mg₁₂ complex metallic alloy, *Scripta Materialia*, 2011, 65, 253-256.
13. M. Heggen, L. Houben, M. Feuerbacher, Metadislocations in structurally complex orthorhombic alloy Al₁₃Co₄, *Philosophical Magazine*, 2008, 88, 2333-2338.
14. M. Heggen, M. Feuerbacher, Core structure and motion of metadislocations in the orthorhombic structurally complex alloy Al₁₃Co₄, *Materials Research Letters*, 2014, 2, 146-151.

15. S. Allarcon- Villaseca, J. Ledieu, L. N. Serkovic Loli, M. C. de Weerd, P. Gille, V. Fournee, J. M Dubois, E. Gaudry, Structural investigation of the (001) surface of the Al₉Co₂ complex metallic alloy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (30), 14922-14932.
16. M. Feuerbacher, M. Heggen, On the concept of metadislocations in complex metallic alloys, *Philosophical Magazine*, 2006, 86, 935-944.
17. H. Klein, M. Feuerbacher, P. Schall, K. Urban, Novel type of dislocation in an Al-Pd-Mn quasicrystal approximant, *Physical Review Letters*, 1999, 82, 3468-3471.
18. H. Klein, M. Feuerbacher, Structure of dislocations and stacking faults in the complex intermetallic ξ -(Al-Pd-Mn) phase, *Philosophical Magazine*, 2003, 36, 4103-4122.
19. M. Feuerbacher, S. Balanetsky, M. Heggen, Novel metadislocation variants in orthorhombic Al-Pd-Fe, *Acta Materialia*, 2008, 56, 1849-1856.
20. S. Kenzari, D. Bonina, J. M. Dubois, V. Fournee, Phase transformations induced by nitridation of quasicrystalline AlCuFeB powders, *Scripta Materialia*, 2008, 59, 583-586.
21. J. M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille, P. Cathonnet, C. Dong, V. Richard, A. Pianelli, Y. Massiani, S. Ait-Yaazza, E. Belin-Ferre, Quasicrystalline coatings with reduced adhesion for cookware, *Annals de Chimie*, 1994, 19, 3-25.
22. J. M. Dubois, Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys, *Chemical Society Reviews*, 2012, 41, 6760-6777.
23. D. Cavalcante-Guedes de Lima, PhD Thesis, Universidad Federal de Paraiba, Brazil, 2011.
24. T. Duguet, V. Fournee, J. M Dubois, T. Belmonte, Study by optical emission spectroscopy of physical vapour deposition process for the synthesis of complex AlCuFe(B) coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2012, 205, 9-14.
25. L. Aloui, T. Duguet, F. Haidara, M. C. Record, D. Samelor, F. Senocq, D. Mangelinck, C. Vahlas, Al-Cu intermetallic coatings processed by sequential metalorganic chemical vapor deposition and post-deposition annealing, *Applied Surface Science*, 2012, 258, 6425-6430.
26. V. Demange, J. W. Anderegg, J. Ghanbaja, F. Machizaud, D. J. Sordélet, M. Besser, P. A. Thiel, J. M. Dubois, Surface oxidation of Al-Cr-Fe alloys characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science*, 2001, 173, 327-338.
27. D. Veys, P. Weisbecker, P. Domenichini, S. Weber, V. Fournee, J. M. Dubois, Chemical surface ageing in ambient conditions of an Al-Cr-Fe approximant phase, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19, 376207, 1-15.
28. J. M. Dubois, P. Weinland, French Patent No. 2635117, 1988.
29. M. Sales, A. Merstallinger, P. Brunet, M. C. de Weerd, V. Khare, G. Traxler, J. M. Dubois, Cold welding and fretting tests on quasicrystals and related compounds, *Philosophical Magazine*, 2006, 86, 965-970.
30. J. M. Dubois, Useful quasicrystals, World Scientific Publishing, 1996, ISBN: 981-023254-3.

31. A. J. McAllister, The Al-Co (Aluminum-cobalt) system, *Journal of Phase Equilibria*, 1989, 10, 646-650.
32. M. Th. Cohen-Adad, M. Gharbi, C. Goutaudier, R. Cohen Adad, Melting zone technique as a tool for combinatorial approach in materials science: I Application to Al-Co alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 289, 185-196.
33. G. Trambly de Lessardiere, D. Nguyen- Manh, D. Mayou, Electronic Structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides, *Progress in Materials Science*, 2005, 50, 679-788.
34. R. C. Hudd, W. H. Taylor, The structure of $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$, *Acta Crystallographica*, 1962, 15, 441-442.
35. J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, Crystal structure of orthorhombic $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$, *Journal of Alloys and Compounds*, 1994, 206, 243-247.
36. X. L. Ma, K.H. Kuo, Multiple twins of $\tau^2\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$ showing fivefold symmetry, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 1992, 23, 1121-1128.
37. F. Fleischer, T. Weber, D. Y. Jung, W. Steurer, $\delta\text{-Al}_{13}\text{Co}_4$, a new quasicrystal approximant, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 500, 153-160.
38. Y. Massiani, S. Ait Yaazza, J. P. Crousier, J. M. Dubois, Electrochemical behaviour of quasicrystalline alloys in corrosive solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 159, 92-100.
39. A. Rudiger, U. Koster, Corrosion of Al-Cu-Fe quasicrystals and related crystalline phases, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 250-252, 898-902.
40. D. Veys, C. Rapin, X. Li, L. Aranda, V. Fournee, J. M. Dubois, Electrochemical behaviour of approximant phases in the Al-(Cu)-Fe-Cr system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 347, 1-10.
41. A. Rudiger, U. Koster, Corrosion behavior of Al-Cu-Fe quasicrystals, *Materials Science and Engineering A*, 2000, 294-296, 890-893.
42. E. Ura-Binczyk, M. Hamazeva, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K. J. Kurzydowski, P. Schmutz, Passivation of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in 1 M H_2SO_4 and 1 M NaOH solutions, *Corrosion Science*, 2011, 53, 1825-1837.
43. E. Huttunen-Saarivirta, T. Tiainen, Corrosion behaviour of Al-Cu-Fe alloys containing a quasicrystalline phase, *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85, 383-395.
44. E. Ura- Binczyk, A. Beni, M. Lewandowska, P. Schmutz, Passive oxide film characterization on Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in neutral to alkaline electrolytes by photo- and electrochemical methods, *Electrochimica Acta*, 2014, 139, 289-301.
45. A. Beni, N. Ott, E. Ura-Binczyk, M. Rasinski, B. Bauer, P. Gille, A. Ulrich, P. Schmutz, Passivation and localized corrosion susceptibility of new Al-Cr-Fe complex metallic alloys in acidic NaCl electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 10524-10532.

46. K. Asami, A. P. Tsai, K. Hashimoto, Electrochemical behavior of a quasi-crystalline Al-Pd-Mn alloy in a chlorine-containing solution, *Materials Science and Engineering*, 1994, A181-182, 1141-1144.
47. M. Lin, P. Schmutz, S. Zanna, A. Seyeux, H. Ardelean, G. Song, A. Atrens, P. Marcus, Electrochemical reactivity, surface composition and corrosion mechanisms of the complex metallic alloy Al_3Mg_2 , *Corrosion Science*, 2010, 52, 562-578.
48. R. T. Li, V. K. Murugan, Z. L. Dong, K. A. Khor, Comparative study on the corrosion resistance of Al-Cr-Fe alloy containing quasicrystals and pure Al, *Journal of Materials Science and Technology*, 2016, 32, 1054-1058.
49. D. K. Xu, E. H. Han, Effect of quasicrystalline phase on improving the corrosion resistance of a duplex structured Mg-Li alloy, *Scripta Materialia*, 2014, 71, 21-24.
50. Z. Wang, W. Zhao, C. Qin, Y. Cui, Fabrication and corrosion resistance of Mg-Zn-Y-based nano-quasicrystals alloys, *Materials Research*, 2012, 15, 51-56.
51. Z. Zhao, X. Teng, G. Zhou, J. Leng, J. Geng, Effect of Mg-Zn-Nd quasicrystal addition on corrosion resistance of AZ91 alloys, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43, 0791-0795.
52. V. N. Balbyshev, A. N. Chramov, D. J. King, B. S. Phillips, L. S. Kasten, M. S. Donley, Investigation of nanostructured Al-based quasicrystal thin film for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, 2003, 47, 357-364.
53. Y. Kang, C. Zhou, S. Gong, H. Xu, Electrochemical behaviour of low pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating, *Vacuum*, 2005, 79, 148-154.
54. V. N. Balbyshev, D. J. King, A. N. Khramov, L. S. Kasten, M. S. Donley, Investigation of quaternary Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection, *Thin Solid Films*, 2004, 447-448, 558-563.
55. P. P. Bandyopadhyay, P. Kern, S. Siegmann, Corrosion behaviour of vacuum plasma sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystal coatings, *Journal of Materials Science*, 2004, 39, 6101-6104.
56. S. Siegmann, P. Kern, L. Rohr, P. P. Bandyopadhyay, Tribological and corrosion behaviour of plasma vacuum sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystalline coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16, 947-953.
57. Y. Zhang, S. Yu, Y. Luo, X. Hu, Friction and wear behaviour of as cast Mg-Zn-Y, quasicrystal materials, *Materials Science and Engineering A*, 2008, 472, 59-65.
58. J. M. Dubois, P. Brunet, W. Costin, A. Merstallinger, Friction and fretting on quasicrystals under vacuum, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 334-335, 475-480.
59. L. M. Zhang, H. C. Zhang, Q. G. Zhou, C. Dong, Friction measurement on Al-Cu-Fe quasicrystalline and B2-type materials, *Wear*, 1999, 225-229, 784-788.
60. J. S. Ko, A. J. Gellman, T. A. Lograsso, C. J. Jenks, P. A. Thiel, Friction between single grain $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$ quasicrystal surfaces, *Surface Science*, 1999, 423, 243-255.

61. H. Somekawa, A. Shimoda, T. Hirayama, T. Matsuoka, T. Mukai, Wear and friction properties of Mg-Zn-Y alloy with dispersion of Quasi-Crystalline phase, *Materials Transactions*, 2014, 55, 216-219.
62. C. J. Schwartz, S. Bahadur, S. K. Mallapragada, Effect of crosslinking and Pt-Zr quasicrystal fillers on the mechanical properties and wear resistance of UHMWPE for use in artificial joints, *Wear*, 2007, 1072-1080.
63. P. D. Bloom, K. G. Baikerikar, J. W. Anderegg, V. V. Sheares, Fabrication and wear resistance of Al-Cu-Fe quasicrystal-epoxy composite materials, *Materials and Engineering*, 2007, A360, 46-57.
64. B. C. Anderson, P. D. Bloom, K. G. Baikerikar, V. V. Sheares, S. K. Mallapragada, Al-Cu-Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cap prosthesis, *Biomaterials*, 2002, 23, 1761-1768.
65. A. Kothalkar, A. S. Sharma, K. Biswas, B. Basu, Novel HDPE-quasicrystal composite fabricated for wear resistance, *Philosophical Magazine*, 2011, 91, 2944-2953.
66. P. P. Bandyopadhyay, S. Siegmann, Friction and wear behaviour of vacuum plasma sprayed Ti-Zr-Ni quasicrystal coatings, *Surface and Coating Technology*, 2005, 197, 1-9.
67. D. J. Sordelet, M. F. Besser, J. S. Logsdon, Abrasive wear behavior of Al-Cu-Fe quasicrystalline composite coatings, *Materials Science and Engineering*, 1998, A255, 54-65.
68. C. Zhou, F. Cai, J. Kong, S. Gong, H. Xu, A study on the tribological properties of low-pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating on titanium alloy, *Surface & Coatings Technology*, 2004, 187, 225-229.
69. E. Fleury, Y. C. Kim, J. S. Kim, H. S. Ahn, S. M. Lee, W. T. Kim, D. H. Kim, Sliding friction and wear behavior of Al-Ni-Co-Si quasicrystalline coatings deposited by high-velocity oxy-fuel spraying technique, *Journal of Materials Research*, 2002, 17, 492- 501.
70. B. S. Phillips, Z. S. Zabinski, Frictional characteristics of quasicrystals at high temperatures, *Tribology Letters*, 2003, 15, 57-64.
71. E. Fleury, Y. C. Kim, J. S. Kim, D. H. Kim, W. T. Kim, H. S. Ahn, S. M. Lee, Comparative study of the tribological behavior of thermal sprayed quasicrystalline coating layers, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 342, 321-325.
72. R. P. Matthews, C. I. Lang, D. Shechtman, Sliding wear of quasicrystalline coatings, *Tribology Letters*, 1999, 7, 179-181.
73. N. W. Khun, R. T. Li, K. Loke, K. A. Khor, Effect of Al-Cr-Fe quasicrystal content on tribological properties of cold-sprayed titanium composite coatings, *Tribology Transactions*, 2015, 58, 616-624.
74. X. Guo, J. Chen, H. Yu, H. Liao, C. Coddet, A study on the microstructure and tribological behaviour of cold-sprayed metal matrix composites reinforced by particulate quasicrystal, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 268, 94-98.

75. D. S. Shaitura, A. A. Teplov, E. A. Chikina, A. M. Klevachev, I. Yu. Efimochkin, S. V. Fedotov, M. I. Petrzhik, E. A. Levashov, Yu. A. Abuzin, Composites reinforced by Al-Cu-Fe quasicrystalline particles with a copper matrix and their tribological properties, *Journal of Surface Investigation- Xray-Synchrotron and Neutron Techniques*, 2010, 4, 951-955.
76. B. S. Silva Guedes de Lima, R. M. Gomes, S. J. Guedes de Lima, D. Dragoe, M. G. Barthes-Labrousse, R. Kouitat-Njiwa, J. M. Dubois, Self-lubricating, low-friction, wear-resistant Al-based quasicrystalline coatings, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, 17, 71-79.
77. B. H. Kim, S. M. Lee, J. S. Shin, B. M. Moon, Tribological behavior and surface chemistry characteristics of quasicrystal coatings, *Solid State Phenomena*, 2007, 124-126, 1541-1544.
78. F. Cai, C. Zhou, N. Wang, S. Gong, H. Xu, Wear behaviour of low-pressure plasma-sprayed AlCuFe quasicrystalline coating on titanium alloy, *Vacuum*, 2006, 81, 85-90.
79. L. P. Feng, T. M. Shao, Y. J. Jin, E. Fleury, D. H. Kim, D. R. Chen, Temperature dependence of tribological properties of laser re-melted Al-Cu-Fe quasicrystalline plasma sprayed coatings, *Journal of non-Crystalline Solids*, 2005, 351, 280-287.
80. W. D. Yuan, T. M. Shao, E. Fleury, D. Se, D. R. Chen, Microstructure and tribological properties of plasma sprayed Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings after laser-post treatment processing, *Surface & Coatings Technology*, 2004, 185, 99-105.
81. E. Fleury, S. M. Lee, J. S. Kim, D. H. Kim, W. T. Kim, H. S. Ahn, Tribological properties of Al-Ni-Co-Si quasicrystalline coatings against Cr-coated cast iron disk, *Wear*, 2002, 253, 1057-1069.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

2.1 ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Τα κράματα αλουμινίου που στερεοποιούνται ταχέως έχουν διερευνηθεί διεξοδικά τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των ελκυστικών τους ιδιοτήτων σε σχέση με τα συμβατικά παραχθέντα, όπως καλές μηχανικές ιδιότητες και βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάβρωση [1-2] [22]. Η τεχνική παρασκευής που συνήθως προτιμάται είναι το melt spinning (MS). Σε αυτή την τεχνική, ένας τροχός που περιστρέφεται ψύχεται εσωτερικά με νερό ή με υγρό άζωτο και πάνω σε αυτόν εναποτίθεται μια μικρή ποσότητα τήγματος μετάλλου το οποίο ψύχεται υπερταχέως. Με τη χρήση αυτής της τεχνικής παρασκευής, επιτυγχάνονται πολύ ταχείς ρυθμοί στερεοποίησης. Η τεχνική melt spinning χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή μετασταθών υλικών όπως οι μεταλλικοί ύαλοι.

Οι Karakose et al. παρασκεύασαν με χύτευση και MS τα κράματα Al-3 %κ.β. Ni, Al-3 %κ.β. Cu και Al-3 %κ.β. Fe. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ο ρυθμός στερεοποίησης των κραμάτων διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στη μικροδομή τους. Έτσι, κατά τη μελέτη των κραμάτων με περίθλαση ακτίνων-X, τα κράματα που παρασκευάστηκαν με MS εμφάνισαν μόνο κορυφές που αντιστοιχούν στο αλουμίνιο, σε αντίθεση με τα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση που εμφάνισαν κορυφές που αντιστοιχούν σε δευτερογενείς ενδομεταλλικές ενώσεις. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την ταχεία στερεοποίηση, τα κραματικά στοιχεία διαλύονται εντός της μήτρας αλουμινίου και έτσι δε σχηματίζονται οι φάσεις ισορροπίας. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τα ευρήματα, οι χαμηλότεροι ρυθμοί απόψυξης εμφάνισαν πιο αδρομερείς ενδομεταλλικές ενώσεις καθώς και πιο αδρομερείς δενδριτικές μικροδομές. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η μικροσκληρότητα για τα κράματα αλουμινίου αυξάνεται όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης [1].

Οι Gogebakan et al. παρασκεύασαν με MS το κράμα Al-6.5 %κ.β. Ni με διαφορετικούς ρυθμούς στερεοποίησης, καθώς και το αντίστοιχο κράμα με χύτευση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα σωματίδια της δευτερογενούς φάσης Al₃Ni που σχηματίζονται στα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα, είναι πολύ μικρότερα σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό, ενώ έχουν και πιο καλή κατανομή. Επιπρόσθετα, όσο αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης, τόσο πιο εκλεπτυσμένη είναι η μικροδομή. Όσον αφορά τη μικροσκληρότητα των ταχέως στερεοποιούμενων κραμάτων, αυτή είναι περίπου δυο φορές πιο μεγάλη σε σχέση με το κράμα που

παρασκευάστηκε με χύτευση. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση του μεγέθους κόκκων καθώς και από τη δημιουργία στερεού διαλύματος στα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα [2].

Οι Majumbar et al. παρασκεύασαν ταχέως στερεοποιούμενα κράματα Al-Ti (2, 5, 10 %κ.β.) με MS καθώς και τα αντίστοιχα κράματα με τη μέθοδο της χύτευσης. Τα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση εμφάνισαν κατά τη μελέτη της μικροδομής τους τις φάσεις αAl, Al₃Ti και μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 200 μm ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα σε τιτάνιο. Σε αντίθεση, τα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα είχαν μέγεθος κόκκων περίπου 1 έως 5 μm, ενώ λόγω της ταχείας στερεοποίησης παρεμποδίστηκε ο σχηματισμός της Al₃Ti. Τα κράματα Al-2 %κ.β. Ti, Al-5 %κ.β. Ti εμφάνισαν ποσότητες διαλυμένου τιτανίου στην μήτρα 1,5 %κ.β. Ti και 4 %κ.β. Ti αντίστοιχα, ποσότητες που είναι συγκρίσιμες με την ονομαστική περιεκτικότητα των κραμάτων σε τιτάνιο [3].

Οι Nayak et al. επικέντρωσαν την έρευνά τους στο σύστημα Al-Fe και παρασκεύασαν με MS τα κράματα Al- 2.5- 5- 10- 15- 20 %κ.β. Fe με διαφορετικές ταχύτητες απόψυξης. Παρατηρήθηκε ο υπερκορεσμός της μήτρας αλουμινίου με σίδηρο (0,6~1,67 %κ.α. Fe), καθώς και η ύπαρξη μετασταθών φάσεων (Al₁₃Fe₄, ημικρύσταλλοι, άμορφες φάσεις). Σύμφωνα με τα ευρήματα, η διαλυτότητα του σιδήρου στο αλουμίνιο μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του κράματος σε σίδηρο, ενώ μειώνεται και με την αύξηση της ταχύτητας απόψυξης, γεγονός που δείχνει το σημαίνοντα ρόλο των παραμέτρων της θερμοδυναμικής στην κατακρήμνιση δευτερογενών φάσεων κατά την ταχεία στερεοποίηση. Τέλος, η σκληρότητα των κραμάτων Al-Fe αυξάνεται με την αύξηση της ταχύτητας απόψυξης [4].

Οι Karakose et al. μελέτησαν το κράμα Al-10 %κ.β. Ni- 5,6 %κ.β. Cu που παρασκευάστηκε με χύτευση και με MS. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το κράμα που παρασκευάστηκε με MS κατά τη μελέτη της μικροδομής με περίθλαση ακτίνων-X, εμφάνισε δυο είδη φάσεων, την αAl καθώς και την ενδομεταλλική ένωση Al₃Ni, χωρίς όμως να ανιχνευθεί η Al₂Cu. Ο ρυθμός απόψυξης ήταν αρκετά υψηλός ώστε να διατηρηθούν τα περισσότερα κραματικά στοιχεία σε στερεό διάλυμα στη μήτρα αλουμινίου, ενώ η ταχεία απόψυξη είχε επίδραση και στη μορφολογία της μικροδομής. Σε αντίθεση, το συμβατικώς παρασκευασμένο κράμα αποτελούνταν από τρεις φάσεις, τη μήτρα αλουμινίου, δενδρίτες της ενδομεταλλικής ένωσης Al₃Ni καθώς και την Al₂Cu με λαμελοειδή δομή. Η μικροσκληρότητα αυξήθηκε με την αύξηση του ρυθμού απόψυξης, ενώ το ταχέως στερεοποιούμενο κράμα είχε πάνω από δυο φορές υψηλότερη μικροσκληρότητα σε σχέση με το χυτό. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ενίσχυση του κράματος από τη μείωση της κοκκομετρίας με μέσο μέγεθος κόκκου ίσο με 2~4 μm [5].

Οι Karakose et al. παρασκεύασαν το ταχέως στερεοποιούμενο (MS) κράμα Al-8Ni-5Nd-4Si (%κ.β) και μελέτησαν τη μικροδομή του και τη μικροσκληρότητά του συναρτήσει του ρυθμού στερεοποίησης. Σύμφωνα με τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, η αύξηση της ταχύτητας στερεοποίησης οδηγεί στο σχηματισμό μερικώς άμορφων φάσεων

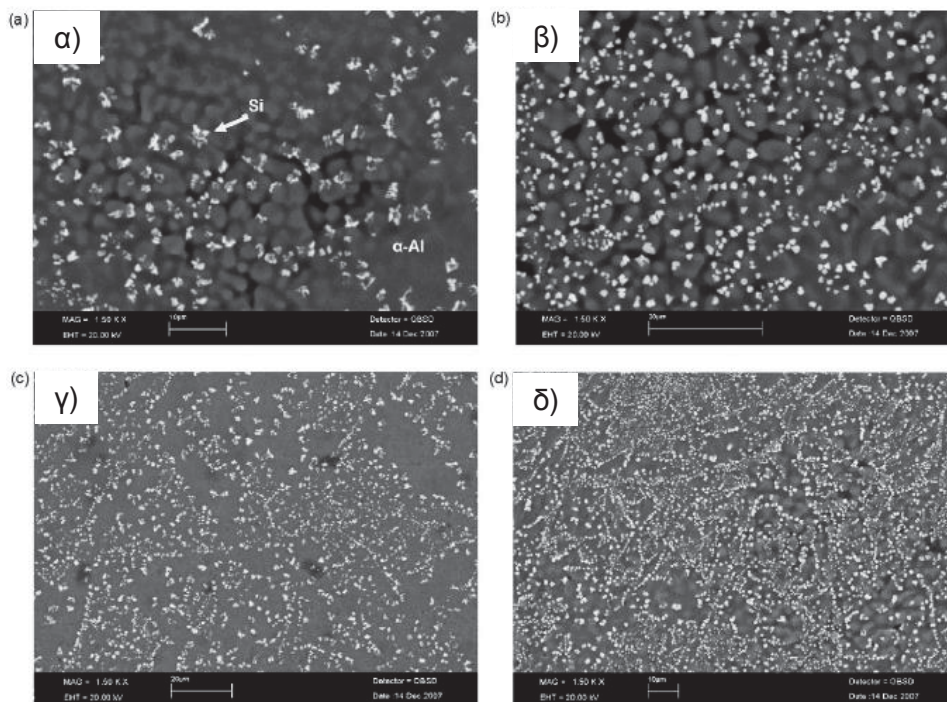
ενσωματωμένων σε κρυσταλλικές φάσεις. Ο ρυθμός απόψυξης έχει επίδραση στη μορφολογία της μικροδομής, με τους χαμηλότερους ρυθμούς να αντιστοιχούν σε μικροδομές με δενδριτική ενδομεταλλική ένωση Al_3Ni , την $Al_{11}Nd_3$ καθώς και βελονοειδείς φάσεις Si. Σε αντίθεση, οι υψηλότεροι ρυθμοί απόψυξης αντιστοιχούν σε πιο ομογενείς μικροδομές. Όσον αφορά τη μικροσκληρότητα, αυτή αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού στερεοποίησης [6].

Οι Unlu et al. μελέτησαν τη μικροδομή του ταχέως στερεοποιούμενου (MS) κράματος Al-7,6Si-3,3Fe (%κ.β.) στην αρχική του κατάσταση και μετά από ανόπτηση σε θερμοκρασίες 390 °C, 560 °C, 600 °C, 632 °C. Κατά τη μελέτη της μικροδομής με περίθλαση ακτίνων-X, εντοπίστηκαν μόνο κορυφές που αντιστοιχούν στη μήτρα αAl, χωρίς να εντοπιστεί κάποια κορυφή που να αντιστοιχεί σε ενδομεταλλικές ενώσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τη μετατόπιση των κορυφών στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, ταυτοποιήθηκε ότι εντός της μήτρας αλουμινίου διαλύθηκε ποσότητα 1,75 %κ.β. Si. Επιπρόσθετα, τα κράματα που ανοπτήθηκαν στους 560 °C, 600 °C, 632 °C, εμφάνισαν την ενδομεταλλική ένωση β-Al₅FeSi. Κατά τη μέτρηση της μικροσκληρότητας του ταχέως στερεοποιούμενου κράματος, η μικροσκληρότητα ήταν 2,5 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το συμβατικώς παρασκευασμένο αντίστοιχο κράμα [7].

Οι Zhang et al. μελέτησαν τη μικροδομή και τη δυνατότητα εκλέπτυνσης για το κράμα Al-5T-1B (%κ.β.) που παρασκευάστηκε με MS καθώς και χύτευση. Κατά τη μελέτη των κραμάτων με περίθλαση ακτίνων X, το κράμα που παρασκευάστηκε με χύτευση, εμφάνισε κορυφές που αντιστοιχούν στις φάσεις αAl, Al_3Ti , TiB_2 , ενώ το ταχέως στερεοποιούμενο κράμα εμφάνισε τις φάσεις αAl, TiB_2 . Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση του ρυθμού στερεοποίησης δεν έχει επίδραση στο είδος των φάσεων που ανιχνεύονται στα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα. Η μέθοδος παρασκευής έχει σημαντική επίδραση στην εκλέπτυνση κόκκων του κράματος. Η ομοιογενής διασπορά των σωματιδίων TiB_2 είναι μια πιθανή εξήγηση για την εκλέπτυνση των κόκκων, ενώ και η περίσσεια τιτανίου που υπάρχει σε στερεό διάλυμα στη μήτρα είναι μια ακόμη πιθανή εξήγηση [8].

Οι Karakose et al. μελέτησαν την επίδραση του ρυθμού απόψυξης στη μικροδομή και τη μικροσκληρότητα του κράματος Al-8Si-1Sb (%κ.β.) που παρασκευάστηκε με την τεχνική MS, καθώς και το αντίστοιχο κράμα που παρασκευάστηκε με χύτευση. Παρατηρήθηκε κατά τη μελέτη του κράματος με περίθλαση ακτίνων-X, ότι με την αύξηση της ταχύτητας στερεοποίησης οι κορυφές που υπάρχουν αντιστοιχούν στο αAl ενώ δεν υπάρχουν κορυφές που να αντιστοιχούν στο πυρίτιο. Σε αντίθεση, το χυτό κράμα καθώς και το κράμα που παρασκευάστηκε με MS αλλά με χαμηλότερη ταχύτητα απόψυξης, παρατηρούνται εκτός από το αλουμίνιο και κορυφές που αντιστοιχούν στο πυρίτιο. Συνεπώς, η ταχεία στερεοποίηση οδηγεί σε σημαντική αύξηση της διαλυτότητας του πυριτίου στο αλουμίνιο. Ο ρυθμός απόψυξης έχει σημαντική επίδραση στη μικροδομή, έτσι όσο αυξάνεται, η μικροδομή γίνεται πιο εκλεπτυσμένη και μειώνεται το μέγεθος των κόκκων (**Εικόνα 2.1**). Τέλος, η μετρηθείσα

μικροσκληρότητα του κράματος που παρασκευάστηκε με MS είναι 2,7 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το αντίστοιχο κράμα που παρασκευάστηκε με χύτευση [9].



Εικόνα 2.1: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του κράματος Al-8Si-1Sb (%κ.β.) που παρασκευάστηκε με MS. Η εικόνα α) παρουσιάζει το δοκίμιο που στερεοποιήθηκε με τον βραδύτερο ρυθμό απόψυξης ενώ η δ) το ταχύτερα στερεοποιούμενο [9].

Ο Birol μελέτησε την επίδραση της ανόπτησης στη μικροδομή και τη σκληρότητα του κράματος Al-12 %κ.β. Si που παρασκευάστηκε με MS. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το κράμα χωρίς θερμική κατεργασία έχει πολύ ομοιογενή και εκλεπτυσμένη μικροδομή, ενώ μεγάλο μέρος του πυριτίου διαλύθηκε εντός της μήτρας αλουμινίου. Η ανόπτηση σε θερμοκρασίες άνω των 200 °C για 1 h παραμονής, οδήγησαν σε μετασχηματισμό της μικροδομής σε πιο αδρομερή, ενώ παρατηρήθηκε και σημαντική μείωση της σκληρότητας [10].

Οι Hono et al. μελέτησαν τη μικροδομή του κράματος υψηλής αντοχής Al-4V-2Fe (%κ.β.) που παρασκευάστηκε με την τεχνική MS. Παρατήρησαν ότι η μικροδομή συνίσταται σε μεγάλους πρωτογενείς κρυστάλλους α-Al μεγέθους περίπου 40 nm, ενώ άμορφα νανοσωματίδια εμπλουτισμένα με σίδηρο και βανάδιο εντοπίζονται εντός της μήτρας του αλουμινίου. Η επιφάνεια ανάμεσα στην άμορφη φάση και τη μήτρα είναι ακανόνιστη, γεγονός που επιδεικνύει τη διεπιφανειακή αστάθεια κατά τη στερεοποίηση λόγω του ταχύ ρυθμού απόψυξης. Σε ορισμένες περιπτώσεις η διεπιφάνεια εμφανίζεται εμπλουτισμένη σε άτομα σιδήρου [11].

Οι Lichioiu et al. επικέντρωσαν τις ερευνητικές τους προσπάθειες στην παρασκευή και το χαρακτηρισμό ταχέως στερεοποιούμενων (MS) κραμάτων Al-Cu διαφόρων συστάσεων (5, 10, 15, 25, 35 %κ.β.). Κατά τη μελέτη των κραμάτων Al-Cu με περίθλαση ακτίνων-X, δεν εντοπίστηκαν φάσεις που να μην προβλέπονται από το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων. Όσον αφορά τη μικροδομή του κράματος Al-5 %κ.β. Cu, αποτελείται από τη μήτρα αλουμινίου ενώ ο χαλκός έχει διαλυθεί πλήρως εντός αυτής. Τα κράματα Al-10 %κ.β. Cu, Al-15 %κ.β. Cu, Al-20 %κ.β. Cu αποτελούνται από τη μήτρα α -Al και την ενδομεταλλική ένωση Cu_2Al , η έκταση της οποίας αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας των κραμάτων σε χαλκό. Όσον αφορά το κράμα Al-35 %κ.β. Cu, αξιοσημείωτο είναι ότι βρέθηκε διαλυμένη ποσότητα χαλκού εντός της μήτρας αλουμινίου ίση με 25,51 %κ.β. [12].

Οι Stan et al. μελέτησαν την επίδραση των κραματικών στοιχείων (Ti, Zr, Hf) στη μικροδομή και τις ιδιότητες ενός ταχέως στερεοποιούμενου κράματος (MS) $\text{Al}_{91}\text{Mn}_7\text{Fe}_2$ (%κ.α.). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, κάθε κραματικό στοιχείο έχει διαφορετική επίδραση. Έτσι, το τιτάνιο εντοπίστηκε κυρίως στις ημικρυσταλλικές φάσεις, ενώ το ζirkόνιο και το χάρφνιο εντοπίστηκαν κυρίως στη μήτρα. Το ζirkόνιο δημιούργησε στερεό διάλυμα στη μήτρα αλλά και την ενδομεταλλική ένωση Al_3Zr , οδηγώντας σε σημαντική αύξηση της μικροσκληρότητας. Το χάρφνιο διαλύθηκε εντός της μήτρας, αυξάνοντας ελαφρώς τη μικροσκληρότητα [13].

Οι Donnanieu et al. διερεύνησαν την ύπαρξη άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων σε ταχέως στερεοποιούμενα κράματα (MS) Al-36 %κ.α. Ta και Al-36 %κ.α. Ta-7 %κ.α. V. Και στα δυο κράματα, εντοπίστηκε μια άμορφη φάση πλούσια σε ταντάλιο με περιεκτικότητα σε ταντάλιο ίση με 60 %κ.α. Έτσι συμπεραίνεται ότι το ταντάλιο παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα υαλοποίησης των κραμάτων αυτών [14].

Οι Lin et al. μελέτησαν τη σχέση ανάμεσα στη μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες ενός κράματος Al-Mg (Al5083) που παρασκευάστηκε με MS. Κατά τη μελέτη της μικροδομής, προέκυψε ότι τα κραματικά στοιχεία διαλύθηκαν πλήρως εντός της μήτρας αλουμινίου δημιουργώντας έτσι ένα στερεό διάλυμα. Η μικροσκληρότητα του ταχέως στερεοποιημένου κράματος ήταν αρκετά υψηλή (~990 MPa) και οφείλεται σε διάφορους μηχανισμούς ενίσχυσης, όπως εκλέπτυνση κόκκων, μεγάλο αριθμό διαταραχών ανά μονάδα όγκου καθώς και στη δημιουργία στερεού διαλύματος. Αξιοσημείωτο είναι ότι η υψηλή πυκνότητα διαταραχών που παρατηρήθηκε οφείλεται στην ταχεία στερεοποίηση και όχι στην πλαστική παραμόρφωση του κράματος [15].

Οι Kilicaslan et al. μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης κοβαλτίου στη μικροδομή και τη μικροσκληρότητα των κραμάτων Al-25 %κ.β. Si-5 %κ.β. Fe- X Co (X= 0, 1, 3, 5 %κ.β. Co) που παρασκευάστηκαν με MS. Η προσθήκη 3 %κ.β. Co οδηγεί σε σχηματισμό σφαιρικών σωματιδίων πυριτίου μεγέθους 200 nm - 1,3 μm . Επιπρόσθετα, η προσθήκη κοβαλτίου οδηγεί σε εκλέπτυνση των πρωτογενών σωματιδίων πυριτίου, ενώ οδηγεί και σε σημαντική αύξηση της μικροσκληρότητας του κράματος [16].

2.1.1 ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Η έρευνα των Menon et al. επικεντρώθηκε στην ανάλυση της μικροδομής του κράματος Al-5 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με την τεχνική MS. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις τους, η μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο είναι δυνατόν να αυξηθεί έως και 5 %κ.β Co για πολύ υψηλούς ρυθμούς απόψυξης. Για χαμηλότερες ταχύτητες στερεοποίησης, η μικροδομή αποτελείται από μεγάλα κατακρημνίσματα και γύρω τους παρατηρείται δενδριτική μικροδομή [17].

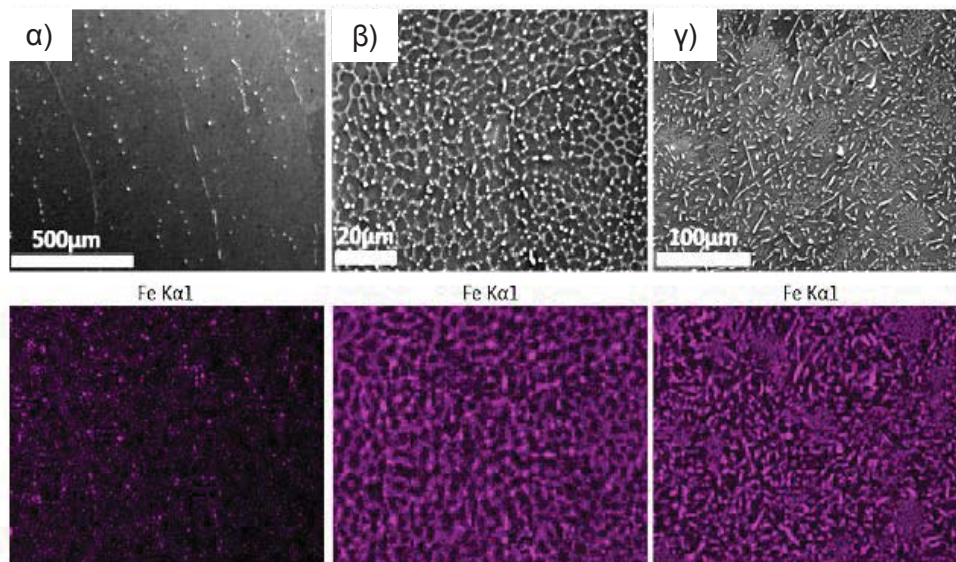
Οι Garrett Jr et al. διερεύνησαν τη μικροδομή κραμάτων Al-Co διαφόρων συστάσεων (2- 5- 7.5- 10 %κ.α. Co) που παρασκευάστηκαν με MS. Οι παρατηρηθείσες μικροδομές εμφανίζουν είτε αδρομερείς πρωτογενείς ενδομεταλλικές ενώσεις Al_9Co_2 , είτε εκλεπτυσμένης μορφολογίας φάσεις Al_9Co_2 , είτε δενδρίτες αλουμινίου με το κοβάλτιο να βρίσκεται εντός των δενδριτών. Το μέγεθος και το ποσοστό αυτών των μικροσυστατικών εξαρτάται από τον τοπικό ρυθμό ψύξης. Η αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου του κράματος, οδηγεί σε αύξηση της έκτασης της πρωτογενούς Al_9Co_2 [18].

Η αξιολόγηση της μικροδομής ενός υπερευνητικού ταχέως στερεοποιούμενου κράματος Al-9,71 %κ.α. Co αποτέλεσε το επίκεντρο της έρευνας της Adam. Έτσι, το κράμα παρασκευάστηκε με χύτευση καθώς και με MS. Κατά τη μελέτη της μικροδομής του ταχέως στερεοποιούμενου κράματος, προέκυψε ότι η εκλέπτυνση κόκκων των πρωτογενών δενδριτών Al_9Co_2 ήταν 200 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό κράμα [19].

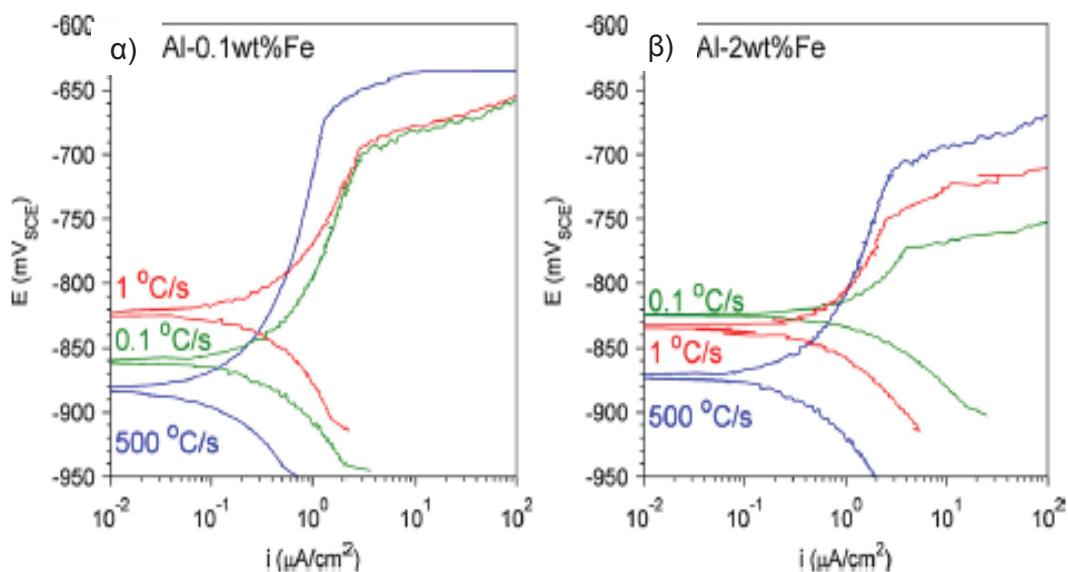
2.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΑΧΕΩΣ ΣΤΕΡΕΟΠΟΙΟΥΜΕΝΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Οι Dorin et al μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση δυο συστάσεων του κράματος Al-Fe (0.1- 2 %κ.β. Fe) με τρεις διαφορετικές ταχύτητες απόψυξης (0.1- 1- 500 °C/s). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αυξημένη ταχύτητα στερεοποίησης οδήγησε σε μείωση του μεγέθους και του ποσοστού των ενδομεταλλικών ενώσεων του σιδήρου και οδήγησε σε βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάβρωση (**Εικόνα 2.2**). Πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων και των μετρήσεων συνεχούς εμφάνισης στον ηλεκτρολύτη (0,1M NaCl), έδειξαν ότι η αύξηση του ρυθμού απόψυξης από 0,1 °C/s σε 500 °C/s για το κράμα Al-2 %κ.β. Fe, οδήγησε σε μείωση των τιμών ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) κατά μια τάξη μεγέθους, την αύξηση του δυναμικού οπών (E_{pit}) κατά 100 mV και τη μείωση της απώλειας μάζας κατά περίπου 6 φορές (**Διάγραμμα 2.1**). Επίσης, μειώθηκε το βάθος των οπών κατά

περίπου μια τάξη μεγέθους. Η σημαντικά βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάβρωση λόγω της αύξησης της ταχύτητας στερεοποίησης, οφείλεται στη μείωση του μεγέθους και της πυκνότητας των ενδομεταλλικών ενώσεων του σιδήρου. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το κράμα Al-2 %κ.β. Fe με αυξημένο ρυθμό στερεοποίησης, επιδεικνύει συγκρίσιμη συμπεριφορά σε διάβρωση με το κράμα Al-0,1 %κ.β. Fe που είχε μειωμένο ρυθμό στερεοποίησης, παρά τη σημαντικά αυξημένη περιεκτικότητα του σε ακαθαρσίες (Fe) [20].



Εικόνα 2.2: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που απεικονίζουν τη μικροδομή του κράματος Al-2 %κ.β. Fe για ταχύτητες απόψυξης: α) 500 °C/s, β) 1 °C/s, γ) 0,1 °C/s καθώς και στοιχειακή χαρτογράφηση του σιδήρου [20].



Διάγραμμα 2.1: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για τα κράματα: α) Al-0,1 %κ.β. Fe, β) Al-2 %κ.β. Fe σε ηλεκτρολύτη 0,1M NaCl για διαφορετικές ταχύτητες απόψυξης [20].

Σε μια εκτενή ερευνητική προσπάθεια, οι Yoshioka et al. μελέτησαν την επίδραση της ταχείας στερεοποίησης (MS) στη συμπεριφορά σε τοπική διάβρωση κραμάτων αλουμινίου (ηλεκτρολύτης 0,5N NaCl, θ.δ.). Έτσι παρασκευάστηκαν με χύτευση αλλά και με MS, μια σειρά κραμάτων αλουμινίου: Al-2, 4, 6 %Ti, Al-2, 4, 6% Ti-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Cr-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Cr, Al-2, 4, 6 %Mn, Al-2, 4, 6 %Mn-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Ni-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Ni, Al-2, 4, 6 %Cu-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Cu, Al-2, 4, 6 %Zr-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Zr, Al-2, 4, 6 %Nb-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Nb, Al-2, 4, 6 %Fe, Al-2, 4, 6 %Fe-5 %Si, Al-2, 4, 6 %Mg, Al-2, 4, 6 %Mg-5 %Si, Al-2, 4, 6% Zn, Al-2, 4, 6 %Zn-5 %Si (%κ.α.). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ταχεία στερεοποίηση οδήγησε σε εξευγενισμό του δυναμικού οπών (E_{pit}) για τα κράματα αλουμινίου που περιέχουν τιτάνιο, μαγγάνιο, χρώμιο, νικέλιο, χαλκό, ζιρκόνιο και νιόβιο. Σε αντίθεση, δε βελτίωσε τη συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων που περιείχαν μαγνήσιο, σίδηρο και ψευδάργυρο. Ο ηλεκτρολύτης διάβρωσε επιλεκτικά τη φάση α-Al κοντά στις φάσεις του πυριτίου και στις ενδομεταλλικές ενώσεις, με εξαίρεση το κράμα που περιείχε νικέλιο όπου η ενδομεταλλική ένωση Al_3Ni διαβρώθηκε επιλεκτικά. Η ταχεία στερεοποίηση οδήγησε στη διαλυτοποίηση των κραματικών στοιχείων εντός της μήτρας α-Al, και άρα στη μείωση ή εξάλειψη του πυριτίου και των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ο εξευγενισμός του δυναμικού οπών των ταχέως στερεοποιούμενων κραμάτων αλουμινίου, και άρα η βελτίωση της συμπεριφοράς τους σε διάβρωση, οφείλεται στη δημιουργία στερεού διαλύματος μεταξύ μήτρας και κραματικών στοιχείων, καθώς και στη μείωση ή εξάλειψη των δευτερογενών φάσεων [21].

Οι Fass et al. διερεύνησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση ταχέως στερεοποιούμενων (MS) κραμάτων Al-8 %κ.β. Fe, Al-11 %κ.β. Er και Al-8 %κ.β. Fe-4 %κ.β. Er σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl καθώς και των αντίστοιχων κραμάτων που παρασκευάστηκαν με χύτευση. Διαπίστωσαν ότι οι παθητικές περιοχές καθώς και τα δυναμικά κατάρρευσης (E_b) είναι σημαντικά μεγαλύτερα στα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα σε σχέση με τα χυτά. Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, τα κράματα Al-Fe και Al-Er φάνηκε ότι υπέστησαν διάβρωση οπών σε αντίθεση με το κράμα Al-Fe-Er που παρουσίασε γενική διάβρωση. Η βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάβρωση των ταχέως στερεοποιούμενων κραμάτων σχετίζεται με την πιο εκλεπτυσμένη μικροδομή τους [22].

Οι Sundararayan et al. παρασκεύασαν με χύτευση και MS τα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα Al-20 Si-5 Fe-1 Zr-1 Cu-0.5 Mg, Al-2.4 Cu-1.4 Mg-1 Fe-1 Ni, Al-8.7 Fe-1.8 Si- 1.3 Si, Al-12.5 Si-6.8 Cu-1 Mg, Al-6 Mg-2 Sc-1 Zr (%κ.β.). Η συμπεριφορά τους σε διάβρωση αξιολογήθηκε με κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl. Τα κράματα που παρασκευάστηκαν με MS εμφανίζουν πιο ευγενή δυναμικά επαναπαθητικοποίησης σε σχέση με τα αντίστοιχα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση. Το κράμα Al-8.7 Fe-1.8 Si- 1.3 Si εμφάνισε την καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση ανάμεσα στα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα [23].

Οι Sameljuk et al. παρασκεύασαν το κράμα υψηλής αντοχής Al-5 Zn-3 Mg-0.6 Cu-0.8 Zr-0.25 Cr-0.15 Ni-0.15 Ti με χύτευση σε υδρόψυκτο καλούπι χαλκού και κωνομεταλλουργία με την τεχνική της υδατικής ατομοποίησης κόνεων. Κατά τη χύτευση, ο ρυθμός απόψυξης του τήγματος υπολογίζεται ότι ήταν 45 K/s ενώ με την κωνομεταλλουργική τεχνική περίπου 10⁶ K/s. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των παραχθέντων κραμάτων αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 0,51M NaCl. Και στα δυο εξεταζόμενα κράματα, η τοπική διάβρωση ξεκινά στις καθοδικές ενδομεταλλικές ενώσεις που περιέχουν χαλκό και προκαλούν διάλυση των γύρω κατακρημνισμάτων που περιέχουν Zn, Mg. Η μορφολογία και η κατανομή των κατακρημνισμάτων Zn-Mg, μειώνουν την αντίσταση σε διάβρωση του χυτού κράματος. Τα κατακρημνίσματα αυτά, δεν έχουν ομοιογενή κατανομή και είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος στο χυτό κράμα σε σχέση με εκείνα του κράματος που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση του χυτού η μήτρα κοντά σε αυτά τα κατακρημνίσματα, είναι πιο απεμπλουτισμένη σε κραματικά στοιχεία σε σχέση με εκείνη του κράματος που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία. Η πιο ομογενής μικροδομή του κράματος που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία, οδηγεί σε πιο ομοιογενή διάβρωση [24].

Οι Fass et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος Al-11 %κ.β. Er που παρασκευάστηκε με MS μετά από θερμική κατεργασία. Πιο συγκεκριμένα, το κράμα Al-11 %κ.β. Er παρέμεινε στους 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C για 2 h. Στη συνέχεια, η συμπεριφορά σε διάβρωση του μη κατεργασμένου ταχέως στερεοποιούμενου κράματος, των ανοπτημένων κραμάτων αλλά και του αντίστοιχου κράματος που παρασκευάστηκε με χύτευση, αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα θερμικώς κατεργασμένα κράματα, εμφανίζουν λιγότερο ευγενή δυναμικά κατάρρευσης, μικρότερο εύρος παθητικοποίησης, καθώς και αυξημένες τιμές πυκνότητας ρεύματος παθητικοποίησης σε σχέση με το ταχέως στερεοποιούμενο κράμα που δεν ανοπτήθηκε. Το κράμα που παρασκευάστηκε με χύτευση εμφάνισε το λιγότερο ευγενές δυναμικό αποκοπής, μικρότερο εύρος παθητικοποίησης και την υψηλότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος παθητικοποίησης σε σχέση με όλα τα εξεταζόμενα κράματα. Η πολύ καλή συμπεριφορά σε διάβρωση των ταχέως στερεοποιούμενων κραμάτων ωφελείται στην εκλεπτυσμένη μικροδομή τους. Όμως, με τη θερμική κατεργασία, η μικροδομή γίνεται πιο αδρομερής και έτσι μειώνεται η αντίσταση σε διάβρωση [25].

Οι Mozhi et al. παρασκεύασαν με MS τα κράματα Al-4 %Ti, Al-12 %Ti, Al-3 %Ti-3 %V, Al-3 %Ti-3 %Ce (%κ.β.) και μελέτησαν τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση με κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό περιβάλλον 3,5% NaCl. Για λόγους σύγκρισης, μελετήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση των χυτών κραμάτων Al-8 %κ.β. Fe-2 %κ.β. Mo, Al7075-T73. Όλα τα εξεταζόμενα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα Al-Ti, εμφάνισαν μια ομαλή παθητική περιοχή σε αντίθεση με το κράμα Al-8 %κ.β. Fe-2 %κ.β. Mo. Όλα τα

εξεταζόμενα κράματα εμφανίζουν συγκρίσιμες τιμές i_{corr} , έχουν δηλαδή παρόμοια αντίσταση σε γενική διάβρωση. Σε αντίθεση, τα δυναμικά οπών (E_{pit}) των κραμάτων Al-Ti είναι κατά περίπου 50 mV πιο ευγενή σε σχέση με εκείνο του Al-8 %κ.β. Fe-2 %κ.β. Mo ενώ και τα δυναμικά επαναπαθητικοποίησης των κραμάτων Al-Ti είναι κατά 70 mV υψηλότερα του αντίστοιχου δυναμικού του Al-8 %κ.β. Fe-2 %κ.β. Mo. Τα ταχέως στερεοποιούμενα κράματα Al-Ti, εμφανίζουν βελτιωμένη αντίσταση σε γενική διάβρωση και διάβρωση οπών σε σχέση με το συμβατικώς παραχθέν κράμα Al7075-T73. Όσον αφορά τη σύγκριση της συμπεριφοράς σε διάβρωση ανάμεσα στα κράματα Al-Ti και στο Al-8 %κ.β. Fe-2 %κ.β. Mo, εμφανίζουν παρόμοια αντίσταση σε γενική διάβρωση αλλά τα κράματα Al-Ti εμφανίζουν υψηλότερη αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης [26].

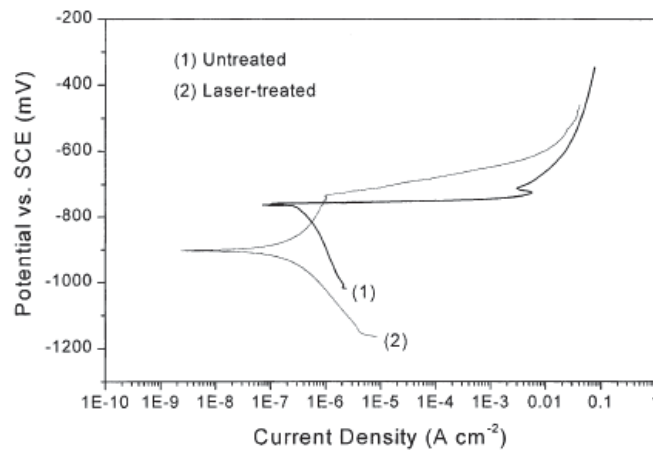
Οι Kim et al. μελέτησαν την αντίσταση σε διάβρωση οπών των κραμάτων Al-0,2 %κ.β. Cu, Al-2 %κ.β. Cu, Al-2 %κ.β. Zn. Τα κράματα Al-0,2%κ.β. Cu, Al-2 %κ.β. Cu, ομογενοποιήθηκαν στους 535 °C για 1 h, ενώ το κράμα Al-2 %κ.β. Zn, ομογενοποιήθηκε για 1 h στους 480 °C. Στη συνέχεια, όλα τα κράματα ψύχθηκαν ταχέως με εμβάπτιση σε κρύο νερό, ώστε τα κραματικά στοιχεία να διαλυθούν πλήρως στη μήτρα αλουμινίου. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις και μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 0,1M NaCl. Σύμφωνα με τα ευρήματα, ο χαλκός όταν δημιουργεί στερεό διάλυμα στη μήτρα αλουμινίου, οδηγεί σε εξευγενισμό του δυναμικού οπών. Σε αντίθεση, η διάλυση ψευδαργύρου εντός της μήτρας αλουμινίου, οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές δυναμικού οπών σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Πιο συγκεκριμένα, σε δυναμικά χαμηλότερα του δυναμικού οπών, ο χαλκός όταν βρίσκεται σε στερεό διάλυμα στη μήτρα αλουμινίου, μειώνει το ρυθμό δημιουργίας οπών. Σε υδατικό διάλυμα 0,1M NaCl, ο ρυθμός δημιουργίας οπών μειώθηκε κατά μια τάξη μεγέθους για το κράμα Al-0,2 %κ.β. Cu και σχεδόν ανεστάλη για το κράμα Al-2 %κ.β. Cu. Η διάλυση χαλκού στη μήτρα αλουμινίου, οδηγεί σε μείωση της πιθανότητας σχηματισμού σταθερών οπών, και έτσι οδηγεί σε εξευγενισμό του δυναμικού οπών για τα εξεταζόμενα κράματα Al-Cu [27].

Οι Wong et al. επεξεργάστηκαν με επιφανειακή τήξη με laser (2 kW CO₂) τα κράματα Al-6, 10, 13 %κ.β. Si και μελέτησαν τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση σε υδατικά διαλύματα 10% κ.ο. H₂SO₄, 10% κ.ο. HNO₃, 10% κ.ο. HCl, 5% κ.ο. NaCl με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις. Για λόγους σύγκρισης, εξετάστηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση των αντίστοιχων κραμάτων που δεν είχαν υποστεί κατεργασία. Στα υδατικά διαλύματα 10% κ.ο. H₂SO₄, 10% κ.ο. HNO₃ τα κράματα Al-Si που η επιφάνειά τους τήχθηκε με laser (LSM), εμφάνισαν υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με τα μη επεξεργασμένα, ενώ με την αύξηση του ποσοστού Si βελτιώνεται η συμπεριφορά σε διάβρωση των LSM κραμάτων. Αντίθετα, στα υδατικά διαλύματα 10% κ.ο. HCl, 5% κ.ο. NaCl, όλα τα δείγματα δεν εμφάνισαν παθητικοποίηση [28].

Οι Liu et al. μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής κατεργασίας LSM (2 kW CW CO₂) στην αντίσταση σε διάβρωση των κραμάτων AA2014-T6, AA2024-T351 σε υδατικό

διάλυμα 1M NaCl. Η μικροδομή των κραμάτων μετά την κατεργασία είναι πολύ πιο εκλεπτυσμένη ενώ τα κατακρημνίσματα Al_2Cu , $AlCuMg$ έχουν μικρότερο μέγεθος. Επιπρόσθετα, λόγω της ταχείας ψύξης κατά την επιφανειακή κατεργασία, οι ποσότητες χαλκού που έχει διαλυθεί εντός της μήτρας αAl , είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με τις ποσότητες που έχουν διαλυθεί στην περίπτωση των μη κατεργασμένων κραμάτων. Η LSM βελτίωσε τη συμπεριφορά σε διάβρωση οπών του AA2014-T6, αυξάνοντας το δυναμικό οπών κατά περίπου 170 mV. Παρόλα αυτά, δεν φάνηκε βελτίωση στην αντίσταση σε διάβρωση μετά την κατεργασία για το κράμα AA2024-T351. Η εκλέπτυνση της μικροδομής και η μείωση του μεγέθους των ενδομεταλλικών ενώσεων μετά την κατεργασία LSM στο AA2024-T351, δεν επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά σε διάβρωση οπών. Η αύξηση της ποσότητας διαλυμένου χαλκού στη μήτρα αλουμινίου λόγω της LSM, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην έναρξη της διάβρωσης οπών. Έτσι, στο κράμα AA2014-T6, οδήγησε σε αυξημένο δυναμικό διάβρωσης της μήτρας και άρα μείωση του γαλβανικού φαινομένου ανάμεσα στη μήτρα και την Al_2Cu , βελτιώνοντας έτσι τη συμπεριφορά σε διάβρωση. Σε αντίθεση, στο κράμα AA2024-T351, η αύξηση του διαλυμένου χαλκού στη μήτρα αλουμινίου, λόγω της ανοδικής φύσης του κατακρημνίσματος Al_2CuMg , εντείνει τα γαλβανικά φαινόμενα ανάμεσα στις δυο φάσεις και έτσι μειώνεται η αντίσταση σε διάβρωση οπών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων Al μετά από LSM, βελτιώνεται μόνο εάν μειώνεται η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στη μήτρα και τα κατακρημνίσματα [29].

Οι Yue et al. αξιολόγησαν την επίδραση της επιφανειακής κατεργασίας LSM (KrF laser) στη συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος AA7075-T651 σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων, οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που αντιστοιχούν στο κράμα μετά την κατεργασία LSM, είναι μικρότερες σε σχέση με το κράμα που δεν έχει υποστεί κατεργασία. Στο κράμα μετά την κατεργασία LSM, παρατηρείται ο σχηματισμός μιας παθητικής περιοχής εύρους περίπου 150 mV (**Διάγραμμα 2.2**). Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών, το κράμα μετά την κατεργασία εμφανίζει περιορισμένα σημάδια διάβρωσης οπών, σε αντίθεση με το κράμα χωρίς κατεργασία που έχει υποστεί πολύ έντονη διάβρωση οπών [30].



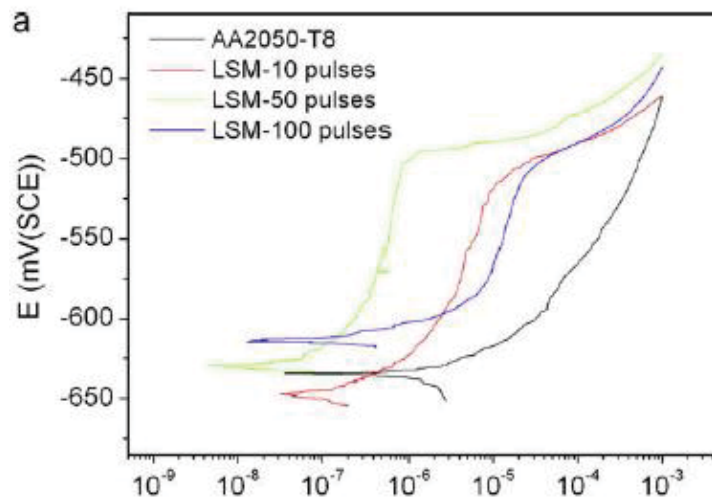
Διάγραμμα 2.2: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl το κράμα αλουμινίου AA7075 : α) χωρίς επιφανειακή κατεργασία (1), β) μετά από επιφανειακή κατεργασία LSM (2) [30].

Οι Yilbas et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος αλουμινίου AA8082 μετά από επιφανειακή κατεργασία LSM (CO₂ laser) σε υδατικό διάλυμα 0,7M NaCl. Κατά τη μελέτη της επιφάνειας του κράματος μετά την κατεργασία, δεν εντοπίστηκαν ρωγμές και κοιλότητες. Όσον αφορά τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των μελετώμενων κραμάτων, το κράμα που δεν έχει κατεργαστεί εμφανίζει μια μικρή ψευδοπαθητική περιοχή σε χαμηλά δυναμικά, σε αντίθεση με το κράμα μετά από LSM που δεν εμφανίζει παθητική περιοχή στα αντίστοιχα δυναμικά. Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών, φάνηκε ότι το κράμα μετά την κατεργασία LSM, λόγω της τραχιάς και ανομοιόμορφης επιφάνειάς του, εμφάνισε έντονα σημάδια διάβρωσης οπών [31].

Οι Liu et al. μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής κατεργασίας LSM στη συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου AA2014-T6, AA2024-T351. Πιο συγκεκριμένα, το κράμα AA2014-T6 τήχθηκε επιφανειακά με laser CO₂ και Nd:YAG ενώ το κράμα AA2024-T351 τήχθηκε επιφανειακά με laser CO₂. Στη συνέχεια, η συμπεριφορά σε διάβρωση των κατεργασμένων και μη κατεργασμένων κραμάτων, μελετήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 1M NaCl. Και στα δυο μελετηθέντα κράματα, η επιφανειακή κατεργασία είχε σαν αποτέλεσμα να σχηματιστούν μικρότερου μεγέθους ενδομεταλλικές ενώσεις, καθώς και πιο εκλεπτυσμένη μικροδομή. Η αύξηση της ποσότητας διαλυμένου χαλκού στη μήτρα αAl, οδηγεί σε αύξηση του δυναμικού διάβρωσης και θεωρείται σημαντικός παράγοντας για τη βελτίωση της συμπεριφοράς των κραμάτων αλουμινίου σε διάβρωση, μετά από επιφανειακή κατεργασία LSM, λόγω των ηλεκτροχημικών χαρακτηριστικών των δευτερογενών φάσεων σε σχέση με τη μήτρα αλουμινίου. Όσον αφορά το κράμα AA2014-T6, ο υψηλός ρυθμός απόψυξης κατά την κατεργασία, αύξησε το ποσοστό διαλυμένου χαλκού στη μήτρα αλουμινίου, και έτσι βελτίωσε την αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης του κράματος [32].

Οι Xu et al. μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής κατεργασίας LSM (Nd:YAG laser) στην αντίσταση σε διάβρωση του κράματος αλουμινίου AA6013. Όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διάβρωση, αυτή μελετήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις και ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl. Μετά την επιφανειακή κατεργασία, το κράμα αλουμινίου εμφάνισε πιο εκλεπτυσμένη μικροδομή, ενώ δεν εμφάνισε αδρομερείς ενδομεταλλικές ενώσεις όπως το μη κατεργασμένο κράμα. Η αντίσταση σε διάβρωση του LSM κράματος αλουμινίου, ήταν υψηλότερη σε σχέση με το ακατέργαστο κράμα, όπως φάνηκε και από το πιο ευγενές δυναμικό διάβρωσης, αλλά και τις χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Αυτή η βελτιωμένη συμπεριφορά αποδόθηκε στην εκλέπτυνση της μικροδομής αλλά και στην παρουσία της φάσης AlN [33].

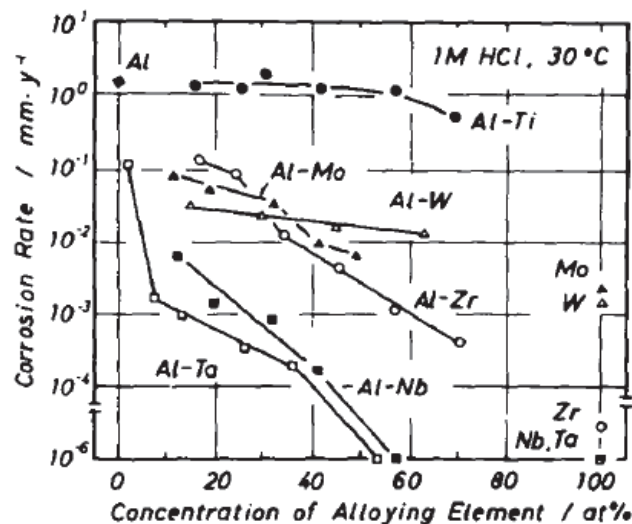
Οι Viejo et al. μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής κατεργασίας LSM (KrF laser) στην αντίσταση σε διάβρωση του κράματος αλουμινίου AA2050-T8. Πιο συγκεκριμένα, μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής κατεργασίας με τήξη laser με διαφορετικούς παλμούς (10, 25, 50, 100) στη μικροδομή και τη συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος. Η συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος πριν και μετά την επιφανειακή κατεργασία, αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 0,1M NaCl (**Διάγραμμα 2.3**). Η χρήση χαμηλών παλμών laser (10), δεν διαλυτοποίησε πλήρως τις ενδομεταλλικές ενώσεις που είχαν σχηματιστεί, και έτσι ορισμένα κατακρημνίσματα παρέμειναν στο επίστρωμα. Η αύξηση των παλμών του laser από 10 σε 100, οδήγησε σε αύξηση του πάχους του επιφανειακού επιστρώματος από 5 μm σε 15 μm. Επιπρόσθετα, η αύξηση των παλμών, οδήγησε σε αύξηση του εσωτερικού πορώδους, λόγω της απελευθέρωσης υδρογόνου αλλά και της εξάχνωσης λιθίου και μαγνησίου από το υπόστρωμα. Μετά την επιφανειακή κατεργασία, το κράμα εμφάνισε μείωση της ανοδικής και καθοδικής δραστηριότητας, που σχετίζεται με το σχηματισμό ενός ομοιόμορφου παθητικού επιστρώματος, καθώς και με την εξάλειψη των ενδομεταλλικών ενώσεων. Γενικά, η επιφανειακή κατεργασία με χρήση αυξημένου αριθμού παλμών laser, βελτιώνει την αντίσταση σε διάβρωση του κράματος [34].



Διάγραμμα 2.3: Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 0,1M NaCl για το κράμα AA2050-T8 χωρίς επιφανειακή κατεργασία, με κατεργασία LSM για 10, 50, 100 παλμούς laser [34].

Οι Yoshioka et al. εναπόθεσαν με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering) τις επικαλύψεις Al-Ta (5, 15, 22, 35, 45, 60, 65, 75 %κ.α.), Al-Nb (5, 15, 23, 30, 40, 55 %κ.α.), Al-Mo (5, 15, 20, 30, 60, 80 %κ.α.), Al-W (10, 18, 30, 42, 62, 80 %κ.α.), Al-Ti (18, 22, 30, 35, 45, 50, 55 %κ.α.), Al-Zr (10, 15, 30, 42, 52, 80 %κ.α.) σε υπόστρωμα αλουμινίου καθαρότητας 99,9%. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων αξιολογήθηκε με μετρήσεις απώλειας μάζας κατά την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα 1M HCl, καθώς και ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 1M HCl. Κατά την αξιολόγηση των μικροδομών, σε όλες τις επικαλύψεις με συστάσεις πλούσιες σε αλουμίνιο, η μήτρα αAl είναι υπέρκορη στα κραματικά στοιχεία. Οι επικαλύψεις με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνιο, εμφανίζουν σταθερές φάσεις bcc (Nb, Mo, W), hcp (Ti), υπέρκορες σε αλουμίνιο. Σε όλες τις εξεταζόμενες επικαλύψεις, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται με την αύξηση των κραματικών στοιχείων με μόνη εξαίρεση τις Al-Ti (**Διάγραμμα 2.4**). Όσον αφορά τη σύγκριση των ρυθμών διάβρωσης ανάμεσα στις διαφορετικές επικαλύψεις, το χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης εμφανίζουν οι Al-Ta, ακολουθούμενες από τις Al-Nb, Al-Zr, Al-W, A-Mo, ενώ τον υψηλότερο ρυθμό διάβρωσης εμφανίζουν οι επικαλύψεις Al-Ti. Αυτή η κατάταξη βρίσκεται σε συμφωνία με τους ρυθμούς διάβρωσης των καθαρών πολυκρυσταλλικών μετάλλων. Οι επικαλύψεις Al-Ta εμφανίζουν τις χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος παθητικοποίησης, ακολουθούμενες από τις Al-Nb, Al-Zr, Al-Ti, ενώ τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος παθητικοποίησης εμφανίζουν οι επικαλύψεις Al-W. Σχετικά με τη μορφολογία του ανοδικού τμήματος των ποτενσιοδυναμικών πολώσεων, οι επικαλύψεις Al-Ti, εμφανίζουν ενεργή-παθητική μετάβαση και διάβρωση οπών. Οι επικαλύψεις Al-Zr, Al-Nb, Al-Ta, εμφανίζουν παθητικοποίηση και διάβρωση οπών, οι Al-Mo

εμφανίζουν παθητικοποίηση με ενεργή διάλυση, και οι Al-W παθητικοποίηση χωρίς διάβρωση οπών [35].



Διάγραμμα 2.4: Ρυθμοί διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα 1M HCl (30 °C), για διαφορετικές συστάσεις των επικαλύψεων Al-Ta, Al-Nb, Al-Zr, Al-W, Al-Mo, Al-Ti που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή [35].

Οι Yoshioka et al. εναπόθεσαν με την τεχνική της ιοντοβολής (sputtering) επικαλύψεις Al-17, 24, 34, 45, 57, 71 %κ.α. Zr, σε υπόστρωμα καθαρού αλουμινίου (99,99% καθαρότητα). Η συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων, αξιολογήθηκε με μετρήσεις απώλειας μάζας κατά την εμβάπτιση και ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 1M HCl σε θερμοκρασία 30 °C. Οι ρυθμοί διάβρωσης των επικαλύψεων Al-Zr είναι 1 έως 3 τάξεις μεγέθους μικρότεροι σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο, ενώ με την αύξηση της περιεκτικότητας της επικάλυψης σε Zr, παρατηρείται περαιτέρω μείωση του ρυθμού διάβρωσης. Οι ποτενσιοδυναμικές πολώσεις δείχνουν ότι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και το δυναμικό οπών γίνονται πιο ευγενή με την αύξηση της περιεκτικότητας της επικάλυψης σε Zr. Επιπρόσθετα, οι πυκνότητες ρεύματος παθητικοποίησης μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας της επικάλυψης σε ζirkόνιο. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι εξετασθείσες επικαλύψεις αποτελούνται από μια μόνο φάση, είτε τη μήτρα αλουμινίου υπέρκορη σε ζirkόνιο, είτε μια άμορφη φάση. Κατά την ανάλυση των διαβρωμένων επιφανειών, προέκυψε ότι το επιφανειακό φιλμ αποτελείται από κατιόντα Al³⁺, Zr⁴⁺, ενώ η συγκέντρωση των Zr⁴⁺ αυξάνεται με την αύξηση της σύστασης της επικάλυψης σε Zr. Λόγω της παρουσίας κατιόντων Al³⁺ στο επιφανειακό φιλμ της επικάλυψης, η αντίσταση σε διάβρωση των επικαλύψεων Al-Zr δεν μπορεί να είναι καλύτερη από την αντίσταση σε διάβρωση του καθαρού ζirkονίου [36].

Οι Yan et al. εναπόθεσαν με την τεχνική της ιοντοβολής τις επικαλύψεις Al-15, 18, 22, 30, 36, 49, 60, 75 %κ.α. Ti σε υπόστρωμα αλουμινίου καθαρότητας 99,9%. Επιπρόσθετα, για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα μονολιθικά κράματα με την τεχνική της τήξης τόξου. Η συμπεριφορά των επικαλύψεων αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 0,075M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - 0,3M H_3BO_3 - 0,5M NaCl (pH 8,4) σε θερμοκρασία δωματίου. Όσον αφορά τις επικαλύψεις Al-Ti που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή, για συστάσεις τιτανίου κάτω από 30 %κ.α. παρατηρείται ο σχηματισμός μονοφασικού υλικού, με το τιτάνιο να έχει δημιουργήσει στερεό διάλυμα εντός της μήτρας αAl. Για συστάσεις άνω του 30 %κ.α. Ti, η μορφολογία των επικαλύψεων είναι μονοφασική και άμορφη. Για τις συστάσεις μεταξύ 64 %κ.α. Ti και 69 %κ.α. Ti, η μικροδομή αποτελείται από μια άμορφη φάση και τη φάση α-Ti. Σε αντίθεση με ότι παρατηρήθηκε στις επικαλύψεις που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή, στα κράματα που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου παρατηρήθηκε ο σχηματισμός των φάσεων ισορροπίας της κάθε σύστασης. Τα δυναμικά οπών για τις επικαλύψεις Al-Ti που αποτελούνται από τη μήτρα εντός της οποίας έχει διαλυθεί τιτάνιο, αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού του διαλυμένου τιτανίου. Όσον αφορά τις άμορφες επικαλύψεις Al-Ti με σύσταση τιτανίου μεγαλύτερη από 30 %κ.α. Ti, αυτές εμφανίζουν σημαντικά πιο ευγενή δυναμικά οπών σε σχέση με τις αντίστοιχες συστάσεις των μονολιθικών κραμάτων που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου. Αυτό αποδίδεται στην παρουσία των ενδομεταλλικών ενώσεων Al_3Ti , Al-Ti στα μονολιθικά κράματα. Για τις συστάσεις μεταξύ 64 %κ.α. Ti και 69 %κ.α. Ti, δεν παρατηρείται διάβρωση οπών [37].

Οι Metikos-Hukovic et al. εναπόθεσαν με ιοντοβολή τις επικαλύψεις $\text{Al}_{80}\text{W}_{20}$, $\text{Al}_{75}\text{W}_{25}$, $\text{Al}_{72}\text{W}_{28}$, $\text{Al}_{67}\text{W}_{33}$ (%κ.α.) σε υπόστρωμα βοριοπυριτικής υάλου. Η αντίσταση σε διάβρωση των επικαλύψεων μελετήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις, καθώς και με μετρήσεις ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης σε υδατικό διάλυμα 1M HCl. Κατά τη μελέτη των επικαλύψεων με περίθλαση ακτίνων-X, προέκυψε ότι αυτές είναι άμορφες, ενώ δε βρέθηκαν κορυφές που να αντιστοιχούν στις φάσεις W, Al_{12}W , Al_5W , Al_4W . Η προσθήκη βολφραμίου στο αλουμίνιο σε κατάσταση εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας, βελτιώνει σημαντικά την αντίσταση του υλικού σε διάβρωση οπών, μετατοπίζοντας το δυναμικό οπών σε υψηλότερες τιμές. Η αύξηση της περιεκτικότητας των επικαλύψεων σε βολφράμιο, μειώνει τις πυκνότητες ρεύματος, ενώ αυξάνει το δυναμικό διάβρωσης και το δυναμικό κατάρρευσης. Το παθητικό επίστρωμα που δημιουργείται στην επιφάνεια των επικαλύψεων Al-W κατά την ανοδική πόλωση, είναι εμπλουτισμένο σε οξειδωμένα άτομα που έχουν διαλυτοποιηθεί (W^{+6}). Τα οξειδωμένα άτομα βολφραμίου παρεμποδίζουν την κίνηση των ιόντων Cl^- και οδηγούν στη σταθεροποίηση του προστατευτικού επιστρώματος. Το δυναμικό κατάρρευσης (E_b), αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του W^{+6} στο επίστρωμα, ενώ η συγκέντρωση των ιόντων W^{+6} στην επικάλυψη αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας της σύστασης σε W. Το

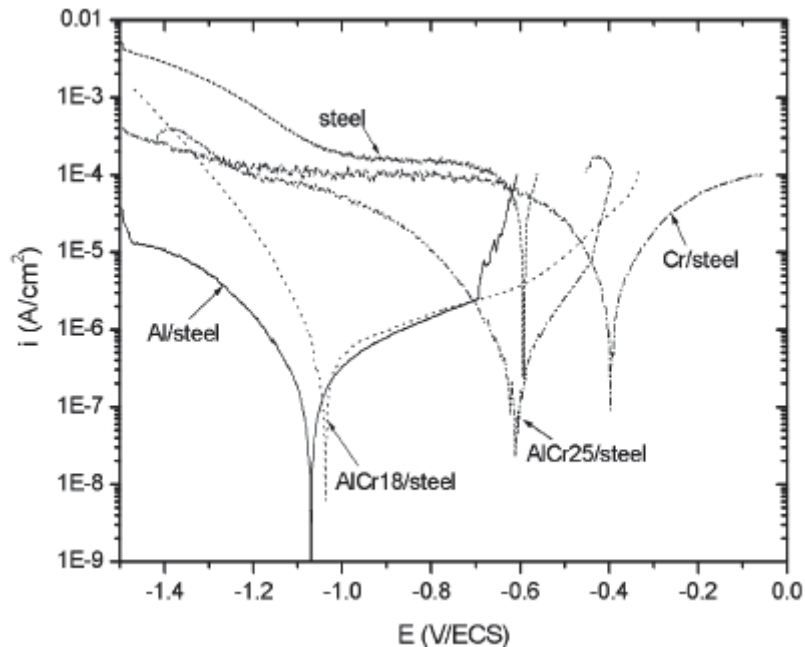
βολφράμιο είναι το πιο αποτελεσματικό κραματικό στοιχείο για τη σταθεροποίηση του προστατευτικού επιστρώματος του αλουμινίου [38].

Οι Mehmood et al. μελέτησαν την επίδραση των θερμικών κατεργασιών στην αντίσταση σε διάβρωση των επικαλύψεων Al-16, 35, 43, 51 %κ.α. Cr που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή σε υπόστρωμα βοριοπυριτικής υάλου. Οι επικαλύψεις μετά την εναπόθεση, ανοπτήθηκαν στους 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C για 30 min. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων, πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, μελετήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις και με μετρήσεις απώλειας μάζας κατά την εμβάπτιση σε υδατικά διαλύματα 0,1M HCl και 0,5M HCl. Η επικάλυψη Al-16 %κ.α. Cr χωρίς θερμική κατεργασία εμφανίζει άμορφη μικροδομή, ενώ μετά από παραμονή για 30 min στους 500 °C, 600 °C, αποτελείται από δυο φάσεις, την Al_4Cr και την $Al_{13}Cr_2$. Και οι δυο διαμορφώσεις της επικάλυψης Al-16 %κ.α. Cr, δεν εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε διάβρωση στα μελετούμενα υδατικά περιβάλλοντα. Η επικάλυψη Al-35 %κ.α. Cr πριν τη θερμική κατεργασία εμφανίζει άμορφη μικροδομή, ενώ μετά την παραμονή για 30 min στους 450 °C- 600 °C η μικροδομή αποτελείται από την ενδομεταλλική ένωση $Al_{17}Cr_9$. Ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται μετά την κρυσταλλοποίηση της επικάλυψης Al-35 %κ.α. Cr. Η επικάλυψη Al-43 %κ.α. Cr χωρίς θερμική κατεργασία, εμφανίζει άμορφη μικροδομή, ενώ μετά από παραμονή στους 450 °C για 30 min η μικροδομή αποτελείται από την φάση Cr(Al), μια άμορφη φάση και την $Al_{17}Cr_9$. Κατά τη θερμική κατεργασία για 30 min στους 550 °C, η Al-43 %κ.α. Cr αποτελείται από τις Cr(Al), $Al_{17}Cr_9$, με συστασιακές ανομοιογένειες στην κλίμακα των νανομέτρων. Ομοίως, κατά τη θερμική κατεργασία για 30 min στους 600 °C, παρατηρείται παρόμοια μορφολογία αλλά με μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων. Η επικάλυψη Al-43 %κ.α. Cr τόσο πριν, όσο και μετά τη θερμική κατεργασία, παθητικοποιείται άμεσα στο υδατικό διάλυμα 0,1M HCl, και εμφανίζει σημαντικά μικρότερο ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με τις επικαλύψεις Al-16 %κ.α. Cr, Al-35 %κ.α. Cr. Τα δυναμικά οπών των επικαλύψεων Al-16 %κ.α. Cr, Al-35 %κ.α. Cr, στο υδατικό διάλυμα 1M HCl, δε μεταβάλλονται μετά τις θερμικές κατεργασίες. Όσον αφορά το δυναμικό οπών για την επικάλυψη Al-43 %κ.α. Cr, αυτό παίρνει τη μέγιστη τιμή μετά από θερμική κατεργασία για 30 min στους 550 °C. Αυτό αποδίδεται στον εμπλουτισμό της μήτρας με χρώμιο, που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πιο προστατευτικού επιστρώματος που καλύπτει ομοιόμορφα όλη την επιφάνεια του δείγματος. Η επικάλυψη Al-51 %κ.α. Cr πριν τη θερμική κατεργασία, αποτελείται από τη φάση Cr(Al) ενώ μετά από θερμική κατεργασία για 30 min στους 450 °C- 600 °C αποτελείται από τις φάσεις Cr(Al), $Al_{17}Cr_9$, Al_9Cr_4 . Μετά τη θερμική κατεργασία, η μήτρα εμπλουτίζεται σε χρώμιο, με αποτέλεσμα τον εξευγενισμό του δυναμικού οπών, λόγω του σχηματισμού ενός πιο προστατευτικού παθητικού φιλμ. Παρόλα αυτά, η θερμική κατεργασία σε πιο υψηλές θερμοκρασίες μειώνει το δυναμικό οπών λόγω της αύξησης του μεγέθους των κατακρημνισμάτων που είναι πλούσια σε αλουμίνιο [39].

Οι Akiyama et al. εναπόθεσαν με ιοντοβολή την επικάλυψη Al-Cr-Mo (Cr: 9-31 %κ.α., Mo 7-31 %κ.α.) σε υπόστρωμα βοριοπυριτικής υάλου. Η αντίσταση σε διάβρωση των παραχθέντων επικαλύψεων μελετήθηκε με μετρήσεις απώλειας μάζας κατά την εμβάπτιση σε υδατικό διάλυμα 1M HCl, καθώς και με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις στο ίδιο υδατικό διάλυμα. Για λόγους σύγκρισης, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων Al-31 %κ.α. Cr, Al-51 %κ.α. Cr, Al-46 %κ.α. Mo που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή καθώς και καθαρού αλουμινίου, καθαρού χρωμίου και καθαρού μολυβδαινίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η προσθήκη μολυβδαινίου αύξησε σημαντικά το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος των επικαλύψεων Al-Cr. Οι επικαλύψεις Al-Cr-Mo εμφανίζουν παθητική συμπεριφορά σε περιβάλλον 1M HCl, ενώ εμφανίζουν χαμηλότερους ρυθμούς διάβρωσης σε σχέση με τις επικαλύψεις Al-Cr. Συνεπώς, η προσθήκη μολυβδαινίου έχει ευεργετική δράση στη βελτίωση της συμπεριφοράς σε διάβρωση των επικαλύψεων Al-Cr. Η προσθήκη μολυβδαινίου οδηγεί στην αύξηση του δυναμικού οπών ή στην αναστολή της διάβρωσης οπών. Οι Al-Cr-Mo εμφανίζουν μια μεγάλη παθητική περιοχή που δεν παρατηρείται στις διμερείς επικαλύψεις Al-Cr, Al-Mo. Η αύξηση του ποσοστού χρωμίου στις επικαλύψεις Al-Cr-Mo αυξάνει σημαντικά το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και το δυναμικό οπών [40].

Οι Creus et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων Al-18 %κ.α. Cr, Al-25 %κ.α. Cr, που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα υάλου, καθώς και χάλυβα AISI 4135. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των παραχθέντων επικαλύψεων, αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις και φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης σε υδατικό διάλυμα 3% NaCl. Για λόγους σύγκρισης, αξιολογήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση επικαλύψεων καθαρού αλουμινίου και χρωμίου που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή, καθώς και του υποστρώματος χάλυβα. Κατά τη μελέτη της μικροδομής, οι επικαλύψεις Al-Cr αποτελούνταν από μια άμορφη φάση. Όσον αφορά τη μικροδομή των επικαλύψεων που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα υάλου, ενσωματώθηκε άζωτο, το οποίο έχει μειώσει το ποσοστό του αλουμινίου και συντελεί στη σταθεροποίηση της άμορφης φάσης. Οι εξεταζόμενες επικαλύψεις Al-Cr, εμφανίζουν πολύ καλή αντίσταση σε διάβρωση στο εξεταζόμενο περιβάλλον, με χαμηλό ρυθμό διάβρωσης και υψηλότερο δυναμικό οπών σε σχέση με το αλουμίνιο (**Διάγραμμα 2.5**). Η αύξηση της περιεκτικότητας της επικάλυψης σε χρώμιο, οδηγεί σε εξευγενισμό του δυναμικού οπών. Αυτό αποδίδεται είτε στην επιλεκτική διάλυση αλουμινίου που οδηγεί στο σχηματισμό ενός προστατευτικού επιστρώματος, είτε στο σχηματισμό ενός επιστρώματος πλούσιο σε χρώμιο. Όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων Al-Cr που εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα χάλυβα, αυτή εξαρτάται από την περιεκτικότητά τους σε χρώμιο. Πιο συγκεκριμένα, η επικάλυψη με περιεκτικότητά 18 %κ.α. Cr προστατεύει καθοδικά το υπόστρωμα χάλυβα, με την ομοιόμορφη ενεργή διάλυσή της. Η καθοδική προστασία που προσδίδει η επικάλυψη, μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε χρώμιο, λόγω της άμεσης παθητικοποίησής της. Η ενσωμάτωση αζώτου

στις επικαλύψεις Al-Cr, βελτιώνει την αντίσταση σε διάβρωση οπών στο εξεταζόμενο υδατικό περιβάλλον. Έτσι όμως μετατοπίζονται τα δυναμικά σε υψηλότερες τιμές, και σαν αποτέλεσμα μειώνεται η καθοδική προστασία του επιστρώματος χάλυβα [41].



Διάγραμμα 2.5: Ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 3% NaCl, για τις επικαλύψεις Al-18 %κ.α. Cr, Al-25 %κ.α. Cr, Al, Cr, που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή σε υπόστρωμα χάλυβα, καθώς και για το υπόστρωμα του χάλυβα AISI 4135 [41].

Οι Reffass et al. εναποθέσαν τις επικαλύψεις Al-Mn (10, 18, 26, 32, 41 %κ.α. Mn) με την τεχνική της ιοντοβολής σε υπόστρωμα υάλου. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των επικαλύψεων αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα 5% NaCl. Κατά τη μελέτη της επικάλυψης Al-10 %κ.α. Mn με περίθλαση ακτίνων-Χ, αυτή εμφανίζει δομή fcc, αποτελούμενη από αλουμίνιο εντός του οποίου έχει διαλυθεί πλήρως το μαγγάνιο. Όσον αφορά την επικάλυψη Al-18 %κ.α. Mn, αποτελείται από την fcc φάση και μια άμορφη φάση. Για τις επικαλύψεις με συστάσεις άνω του 18 %κ.α. Mn, η μικροδομή αποτελείται από μια άμορφη φάση. Κατά την αξιολόγηση των μικροδομών των επικαλύψεων, φάνηκε ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο, μειώνεται το μέγεθος των κόκκων. Σύμφωνα με τα ευρήματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, η αύξηση του ποσοστού μαγγανίου έχει ευεργετική δράση στη βελτίωση της αντίστασης σε διάβρωση οπών των επικαλύψεων Al-Mn. Ο εξευγενισμός των δυναμικών με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο ενισχύει τον καθοδικό χαρακτήρα των επικαλύψεων. Έτσι, οι επικαλύψεις Al-Mn, δεν μπορούν να προστατεύσουν το υπόστρωμα χάλυβα σα θυσιαζόμενοι άνοδοι [42].

Οι Bockris et al. διερεύνησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων Al, Al-8 %κ.α. W, Al-8 %κ.α. Mo, Al-8 %κ.α. Ta, Al-8 %κ.α. Cu, που εναποτέθηκαν με ιοντοβολή σε υπόστρωμα πυριτίου. Η συμπεριφορά σε διάβρωση των επικαλύψεων αξιολογήθηκε με ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε υδατικό διάλυμα που περιείχε 0,275 g/l $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,15M H_3BO_3 , καθώς και συγκέντρωση Cl^- από 10^{-4} έως 10^{-2} mol/l. Τα κραματικά στοιχεία των μελετούμενων επικαλύψεων, σχηματίζουν στερεό διάλυμα με τη μήτρα αλουμινίου. Ο ρυθμός διάλυσης των παθητικών επιστρωμάτων των μελετώμενων επικαλύψεων, είναι περίπου 100 φορές βραδύτερος σε σχέση με εκείνον του καθαρού αλουμινίου. Το δυναμικό στο οποίο ξεκινά η προσρόφηση Cl^- στην επιφάνεια της επικάλυψης Al-Ta είναι κατά περίπου 400 mV πιο ευγενές σε σχέση με το αντίστοιχο του αλουμινίου [43].

BIBLIOΓΡΑΦΙΑ

1. E. Karakose, M. Keskin, Structural investigations of mechanical properties of Al based rapidly solidified alloys, *Materials and Design*, 2011, 32, 4970-4979.
2. M. Gogebakan, O. Ozun, T. Karaaslan, M. Keskin, Rapidly solidified Al-6.5 wt.% Ni alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142, 87-92.
3. A. Majunbar, B.C. Muddle, Microstructure in rapidly solidified Al-Ti alloys, *Materials Science and Engineering*, 1993, A 169, 135-147.
4. S. S. Nayak, H. J. Chang, D. H. Kim, S. K. Pabi, B. S Murty, Formation of metastable phases and nanocomposite structures in rapidly solidified Al-Fe alloys, *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528, 5967-5973.
5. E. Karakose, M. Keskin, Morphological characteristic of the conventional and melt-spun Al-10Ni-5.6Cu (in wt.%) alloy, *Materials Characterization*, 2009, 60, 1569-1577.
6. E. Karakose, M. Keskin, Microstructures and microhardness evolutions of melt-spun Al-8Ni-5Nd-4Si alloy, *Materials Characterization*, 2012, 65, 37-47.
7. N. Unlu, A. Genc, M. L. Ovecoglu, E. J. Lavernia, F. H Froes, Microstructural evolution during annealing of the melt spun ternary hypoeutectic Al-7.6Si-3.3Fe (in wt.%) alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 343, 223-233.
8. Z. Zhang, X. Bian, Y. Wang, X. Liu, Microstructure and grain refining performance of melt-spun Al-5Ti-1B master alloy, *Materials Science and Engineering*, 2003, A352, 8-15.
9. E. Karakose, M. Keskin, Effect of solidification rate on the microstructure and microhardness of a melt-spun Al-8Si-1Sb alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 479, 230-236.
10. Y. Birol, Microstructural evolution during annealing of a rapidly solidified Al-12Si alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 439, 81-86.
11. K. Hono, Y. Zhang, T. Sakurai, A. Inoue, Microstructure of a rapidly solidified Al-4V-2Fe ultrahigh strength aluminum alloy, *Materials Science and Engineering*, 1998, A250, 152-157.
12. I. Lichioiu, I. Peter, B. Varga, M. Rosso, Preparation and structural characterization of rapidly solidified Al-Cu alloys, *Journal of Materials Science Technology*, 2014, 40, 394-400.
13. K. Stan, L. Litynska- Dobrzynska, P. Ochinn, G. Garzel, A. Wierzbicka- Miernik, J. Wojewoda- Budka, Effect of Ti, Zr and Hf addition on microstructure and properties of rapidly solidified Al-Mn-Fe alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615, S607-S611.
14. P. Donnanieu, P. Ochinn, Amorphous and crystalline phases in rapidly solidified Al-Ta and Al-Ta-V alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 434-435, 255-258.
15. Y. Lin, B. Wu, S. Li, S. Mao, X. Liu, Y. Zhang, L. Wang, The quantitative relationship between microstructure and mechanical property of a melt spun Al-Mg alloy, *Materials Science Engineering A*, 2015, 621, 212-217.

16. M. F. Kilicaslan, F. Yilmaz, S. Ergen, S. J. Hong, O. Uzun, Microstructure and microhardness of melt-spun Al-25Si-5Fe-XCo (X=0,1,3,5) alloys, *Materials Characterization*, 2013, 77, 15-22.
17. J. Menon, T. Suryanarayana, Metallography of a melt quenched Aluminum-Cobalt alloy, *Metallography*, 1988, 21, 179-197.
18. R. K. Garrett jr, T. H. Sanders jr, The formation of coarse intermetallics in rapidly solidified Al-Co alloys, *Materials Science and Engineering*, 1983, 60, 269-274.
19. A. M. Adam, Influence of rapid solidification on the microstructure of aluminum rich hypereutectic Al-Co alloys, *Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science*, 2011, 73, 217-228.
20. T. Dorin, N. Stanford, N. Birbilis, R. K. Gupta, Influence of cooling rate on the microstructure and corrosion behavior of Al-Fe alloys, *Corrosion Science*, 2015, 100, 396-403.
21. H. Yoshioka, S. Yoshida, A. Kawasima, K. Asami, K. Hashimoto, The pitting corrosion behavior of rapidly solidified aluminum alloys, *Corrosion Science*, 1986, 26, 795-812.
22. M. Fass, D. Itzhak, D. Eliezer, F. H. Froes, Corrosion behaviour of rapidly solidified Al-Er binary and ternary alloys in NaCl solution at room temperature, *Journal of Materials Science Letters*, 1987, 6, 1227-1228.
23. G. Sundararajan, M. Gigliotti, P. R. Subramanian, Corrosion performances of rapidly solidified aluminum (RSA) alloys in chloride media, NACE Corrosion 2014, 9-13 March 2014, San Antonio Texas, Paper 4489.
24. A. V. Sameljuk, O. D. Neikov, A. V. Krajnikov, Y. V. Milman, G. E. Thompson, X. Zhou, Effect of rapid solidification on the microstructure and corrosion behaviour of Al-Zn-Mg based material, *Corrosion Science*, 2007, 49, 276-286.
25. M. Fass, D. Itzhak, D. Eliezer, F. H. Froes, Effects of heat treatment on the corrosion behaviour of rapidly solidified Al-Er alloys in NaCl solution, *Journal of Materials Science Letters*, 1988, 7, 76-78.
26. T. A. Mozhi, S. C. Jha, R. Ray, Corrosion behavior of rapidly solidified Al-Ti base alloys in chloride environment, *Corrosion*, 1989, 45, 811-813.
27. Y. Kim, R. G. Buckheit, A characterization of the inhibating effect of Cu in metastable pitting in dilute Al-Cu solid solution alloys, *Electrochimica Acta*, 2007, 52, 2437-2446.
28. T. T. Wong, G. Y. Liang, Effect of laser melting treatment on the surface and corrosion behaviour of aluminum and Al-Si alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 63, 930-934.
29. Z. Liu, P. H. Chong, A. N. Butt, P. Skeldon, G. E. Thompson, Corrosion mechanisms of laser-melted AA 2014 and AA 2024 alloys, *Applied Surface Science*, 2005, 247, 294-299.

30. T. M. Yue, L. J. Yan, C. P. Chan, C. F. Dong, H. C. Man, G. K. H. Pang, Excimer laser surface treatment of aluminum alloy AA7075 to improve corrosion resistance, *Surface and Coatings Technology*, 2004, 179, 158-164.
31. B. S. Yilbas, M. Khaled, C. Karatas, Corrosion properties and morphology of laser melted aluminum alloy 8082 surface, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2009, 18, 1-7.
32. Z. Liu, P. H. Chong, P. Skeldon, P. A. Hilton, J. T. Spencer, B. Quayle, Fundamental understanding of the corrosion performance of laser-melted metallic alloys, *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200, 5514-5525.
33. W. L. Xu, T. M. Yue, H. C. Man, Nd:YAG laser surface melting of aluminum alloy 6013 for improving pitting corrosion fatigue resistance, *Journal of Materials Science*, 2008, 43, 942-95.
34. F. Viejo, A. E. Coy, F. J. Garcia-Garcia, Z. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson, Relationship between microstructure and corrosion performance of AA2050-T8 aluminum alloy after excimer laser surface melting, *Corrosion Science*, 2010, 52, 2179-2187.
35. H. Yoshioka, Q. Yan, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Passivity and its breakdown of sputtered- deposited amorphous Al- early transition metal alloys in 1 M HCl in 30 °C, *Corrosion Science*, 1990, 31, 349-354.
36. H. Yoshioka, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, The corrosion behaviour of sputtered- deposited Al-Zr alloys in 1 M HCl solution, *Corrosion Science*, 1992, 33, 425-436.
37. Q. Yan, H. Yoshioka, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, The pitting corrosion behavior of sputtered- deposited amorphous Al-Ti alloys in a neutral chloride-containing solution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, 125, 25-31.
38. M. Metikos- Hukovic, N. Radic, Z. Grubac, A. Tonejcv, The corrosion behaviour of sputtered-deposited aluminum-tungsten alloys, *Electrochimica Acta*, 2002, 47, 2387-2397.
39. M. Mehmood, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, The effect of heat treatment on the corrosion behavior of sputtered-deposited aluminum-chromium alloys, *Corrosion Science*, 1999, 41, 477-499.
40. E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, The corrosion behavior of sputtered-deposited amorphous Al-Cr-Mo alloys in 1 M HCl, *Corrosion Science*, 1996, 38, 279-292.
41. J. Creus, A. Billard, F. Sanchette, Corrosion behaviour of amorphous Al-Cr and Al-Cr(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate, *Thin Solid Films*, 2004, 466, 1-9.
42. M. Reffass, C. Berziou, C. Rebere, A. Billard, J. Creus, Corrosion behaviour of magnetron-sputtered $Al_{1-x}Mn_x$ coatings in neutral saline solution, *Corrosion Science*, 2010, 52, 3615-3623.
43. J. O`M. Bockris, Y. Kang, The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997, 1, 17-35.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

3.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Τα κράματα αλουμινίου εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε διάβρωση στα περισσότερα μέτρια διαβρωτικά περιβάλλοντα, όπως η ατμόσφαιρα, οι καιρικές συνθήκες, το φρέσκο νερό καθώς και διάφορα χημικά περιβάλλοντα και περιβάλλοντα τροφίμων. Η υψηλή αντίσταση του αλουμινίου και των κραμάτων του στις ήπιες συνθήκες διάβρωσης οφείλεται στο σχηματισμό ενός συμπαγούς φιλμ οξειδίων (πάχους περίπου 1 nm στον αέρα), που χαρακτηρίζεται από υψηλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μετάλλου. Το παθητικό αυτό φιλμ παραμένει σταθερό σε ένα εύρος pH 4- 8,5. Εάν το φιλμ υποστεί κάποια διάρρηξη, τότε αυθόρμητα αναπλάθεται. Το φυσικό επίστρωμα του αλουμινίου παρουσία νερού αποτελείται από δυο επιμέρους επιστρώματα: α) Το εσωτερικό φιλμ πάχους άνω του 1 nm, που έχει σχηματιστεί λόγω αέρα. Το φιλμ αυτό είναι συμπαγές και χαρακτηρίζεται από την ισχυρή διεπιφάνεια μετάλλου-οξειδίου και έχει μορφή άμορφης αλούμινας. Το εσωτερικό φιλμ είναι αυτό που λειτουργεί ως φράγμα έναντι της διάβρωσης και σε περίπτωση ρωγμής αναπλάθεται αμέσως στον αέρα. β) Το εξωτερικό επίστρωμα που αποτελείται από ένυδρα οξείδια. Σε επαφή με υγρά περιβάλλοντα, η εξωτερική επιφάνεια του άμορφου οξειδίου υδρολύεται προς σχηματισμό ένυδρων οξειδίων του αλουμινίου. Τα δομικά χαρακτηριστικά του επιστρώματος που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αλουμινίου επηρεάζονται από: α) τη χημική σύσταση του κράματος, β) την παρουσία και κατανομή ελαττωμάτων της κρυσταλλικής δομής, γ) την παρουσία και κατανομή ασυνεχειών της μικροδομής (εγκλείσματα, σωματίδια δεύτερης φάσης), δ) την παρουσία ελαττωμάτων, μηχανικών αστοχιών (πόροι, μικρορωγμές), ε) τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη (συγκέντρωση αλογονιδίων, pH, θερμοκρασία, ταχύτητα ροής).

Η σειρά αλουμινίου 1xxx (εμπορικά καθαρό αλουμίνιο) χαρακτηρίζεται από καλή αντίσταση στη διάβρωση, η οποία μειώνεται με την παρουσία ακαθαρσιών. Οι πιο συνηθισμένες ακαθαρσίες είναι ο σίδηρος και το πυρίτιο που σχηματίζουν ενδομεταλλικές ενώσεις καθοδικές ως προς το αλουμίνιο. Το επιφανειακό οξείδιο είναι λεπτότερο απ' ότι στη μήτρα αλουμινίου και σαν αποτέλεσμα η διάβρωση οπών ξεκινά από το αλουμίνιο στη διεπιφάνεια με τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Όσον αφορά τη σειρά 2xxx (Al-Cu) που υπόκειται σε σκλήρυνση με γήρανση, επιδεικνύει μικρότερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με άλλες σειρές. Αυτό οφείλεται σε μη συνεκτικά ευμεγέθη σωματίδια CuAl_2 που είναι ευγενέστερα της μήτρας αλουμινίου και συχνά παραμένουν στα όρια των κόκκων προκαλώντας περικρυσταλλική διάβρωση, εργοδιάβρωση και διάβρωση οπών. Ακόμη και η αντίστασή τους

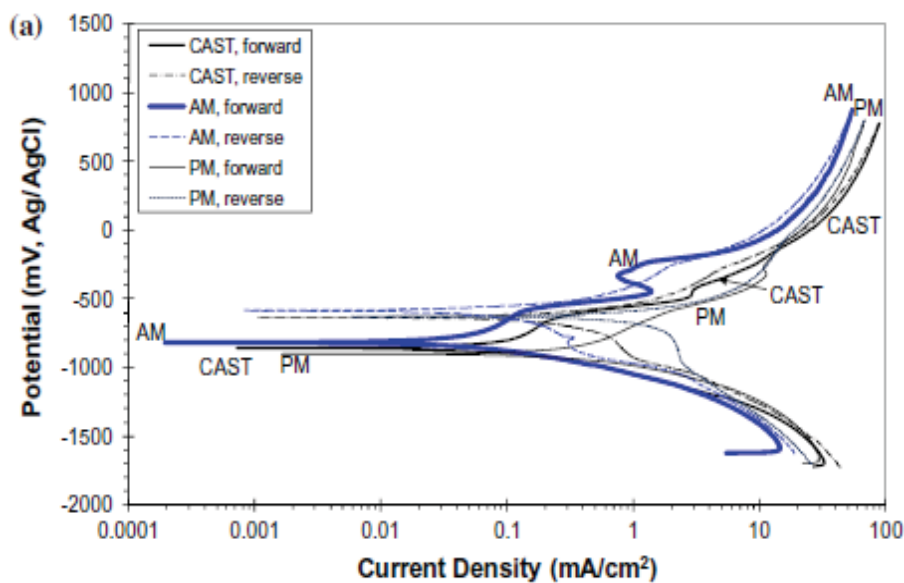
στη γενική διάβρωση είναι χαμηλή λόγω του περιεχόμενου χαλκού. Η σειρά 3xxx (Al-Mn) παρουσιάζει καλή αντίσταση στη γενική διάβρωση για δυο λόγους: την ύπαρξη υποмикροσκοπικών κατακρημνισμάτων $MnAl_6$ σε ομοιόμορφη διασπορά, καθώς και το παραπλήσιο δυναμικό της $MnAl_6$ σε σχέση με τη μήτρα αλουμινίου. Τα κράματα αλουμινίου-πυριτίου (σειρά 4xxx), παρότι περιέχουν κατακρημνίσματα Si, παρουσιάζουν καλή αντίσταση σε διάβρωση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το πυρίτιο είναι μεν αρκετά καθοδικότερο του αλουμινίου, αλλά παρουσιάζει υψηλή αντίσταση στην καθοδική πόλωση, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλή πυκνότητα ρεύματος και συνεπώς σε χαμηλό ρυθμό διάβρωσης του κράματος. Η σειρά 5xxx (Al-Mg), όταν το Mg παραμένει σε κατάσταση στερεού διαλύματος με το Al, χαρακτηρίζεται από καλή αντίσταση στη διάβρωση, κυρίως σε παράκτιες περιοχές και σε ελαφρώς αλκαλικά περιβάλλοντα. Τα κράματα Al-Mg-Si (σειρά 6xxx) είναι σκληρυνόμενα με γήρανση (Mg_2Si) και εμφανίζουν καλή αντίσταση στη γενική διάβρωση σε περιβάλλοντα όπως το αστικό περιβάλλον. Η αντίστασή τους στη διάβρωση είναι γενικά χαμηλότερη σε σχέση με τη σειρά 5xxx, αλλά εμφανίζουν υψηλότερη μηχανική αντοχή. Η σειρά 7xxx (Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu) που υπόκειται σε γήρανση ($MgZn_2$), εμφανίζει μεγαλύτερη αντίσταση στη γενική διάβρωση σε σχέση με τη σειρά 2xxx. Αξίζει να σημειωθεί όμως, ότι τα κράματα που περιέχουν χαλκό, εμφανίζουν χειρότερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με εκείνα που δεν περιέχουν χαλκό. Τέλος, όσον αφορά τα κράματα Al με Li (Al-Cu-Li, Al-Li-Cu), έχουν βρεθεί επιδεκτικά σε περικρυσταλλική διάβρωση και διάβρωση οπών. Ακόμη και σε ισχυρά όξινα και βασικά περιβάλλοντα έχουν βρεθεί επιδεκτικά σε ομοιόμορφη διάλυση και διάβρωση οπών [1].

3.1.1 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Οι μελέτες που έχουν γίνει έως σήμερα σχετικά με τη συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου-κοβαλτίου είναι σχετικά περιορισμένες. Ορισμένες από αυτές επικεντρώθηκαν στα άμορφα κράματα Al-Co-Ce (Co < 10 %κ.α.) και ανέφεραν ότι το κοβάλτιο έχει θετική συνεισφορά στην αύξηση του δυναμικού οπών, του δυναμικού επαναπαθητικοποίησης, καθώς και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος [2-4].

Σε μια ευρεία ερευνητική προσπάθεια, οι Lekatou et al. διερεύνησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος Al-32 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τρεις διαφορετικές μεθόδους (χύτευση, τήξη τόξου, κωνομεταλλουργία). Σύμφωνα με τα ευρήματα, η μέθοδος παρασκευής επηρεάζει έντονα την παραγόμενη μικροδομή. Έτσι, το χυτό και το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου αποτελούνται από τρεις φάσεις, αλουμίνιο καθώς και τις ενδομεταλλικές ενώσεις Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$, με την Al_9Co_2 να έχει αναπτυχθεί περιμετρικά της $Al_{13}Co_4$. Το κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία αποτελούνταν από

περισσότερες φάσεις, όπως ήταν αναμενόμενο, λόγω της διάχυσης που λαμβάνει χώρα κατά τη μέθοδο παρασκευής. Ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής, όλα τα κράματα επέδειξαν υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης (**Διάγραμμα 3.1**). Το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση, λόγω του χαμηλότερου πορώδους και της μεγαλύτερης έκτασης της ενδομεταλλικής ένωσης $Al_{13}Co_4$. Αξιοσημείωτο είναι ότι η Al_9Co_2 παρουσιάζει πολύ καλή συμπεριφορά σε διάβρωση που χαρακτηρίζεται από την παθητικοποίηση του κοβαλτίου αρχικά σε άμορφα οξειδία, ενώ σε υψηλότερα δυναμικά μετασχηματίζεται σε CoO , Co_3O_4 . Το αλουμίνιο παθητικοποιείται και μετασχηματίζεται σε υδροξείδια, όξυ-υδροξείδια. Παρόλα αυτά, λόγω της ψαθυρότητας της ενδομεταλλικής ένωσης, η οξειδωση προκαλεί ρωγμές και τελικά τα θραύσματά της πέφτουν εντός της παρακείμενης οξειδωμένης μήτρας αλουμινίου. Η $Al_{13}Co_4$ δεν εμφάνισε σημάδια διάβρωσης λόγω της έλλειψης επαφής με τη μήτρα αλουμινίου, καθώς και την απουσία γαλβανικών φαινομένων με την Al_9Co_2 , με την οποία βρισκόταν σε επαφή [5].

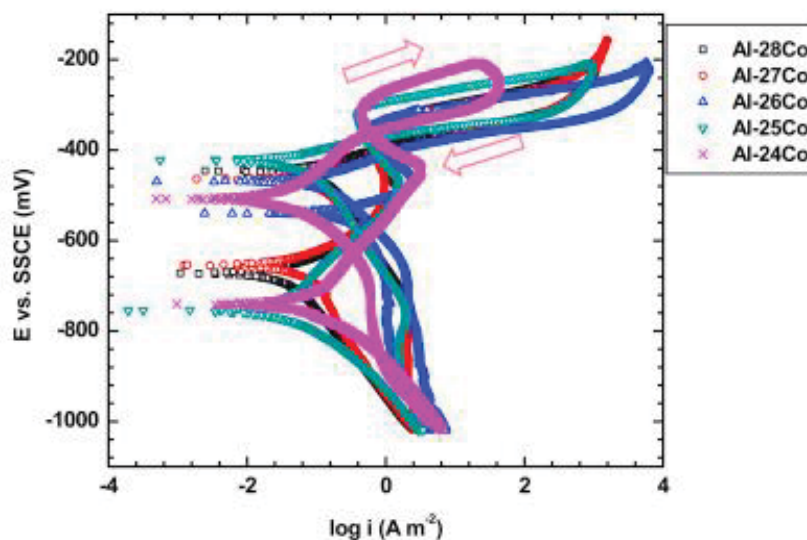


Διάγραμμα 3.1: Καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για το κράμα Al-32 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), τήξη τόξου (AM), κονομεταλλουργία (PM) σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl [5].

Οι Palcut et al. παρασκεύασαν με την τεχνική της τήξης τόξου το κράμα Al-29 %κ.α. Co και μελέτησαν τη συμπεριφορά του σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα $0,6 \text{ mol/dm}^3$ NaCl. Η μικροδομή του κράματος αποτελούνταν από την εξαγωνική Al_5Co_2 , τη φάση Z (Al_3Co) καθώς και την AlCo (β φάση). Κατά την ανοδική διάβρωση του κράματος, παρατηρήθηκαν τρία διαφορετικά στάδια: το πρώτο αντιστοιχεί σε ένα ενεργό στάδιο διάβρωσης, το δεύτερο είναι ένα σταθεροποιητικό στάδιο και στο τρίτο στάδιο παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας

ρεύματος. Κατά τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών, παρατηρήθηκε ότι οι ενδομεταλλικές ενώσεις διαβρώνονται με διαφορετικούς ρυθμούς. Έτσι η αντίσταση σε διάβρωση των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Co αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου [6].

Σε μια ευρύτερη ερευνητική προσπάθεια, οι Palcut et al. παρασκεύασαν με τήξη τόξου κράματα Al-Co διαφόρων συστάσεων (Al-24, 25, 26, 27, 28 %κ.α. Co) και μελέτησαν τη μικροδομή τους, καθώς και τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα $0,6 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$. Στο κράμα Al-24 %κ.α. Co ταυτοποιήθηκαν οι ενδομεταλλικές ενώσεις Al_9Co_2 , $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, Al_3Co . Στα κράματα Al-25 %κ.α. Co και Al-26 %κ.α. Co ταυτοποιήθηκαν οι $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, Al_3Co , Al_5Co_2 , ενώ στο Al-27 % κ.α. Co ταυτοποιήθηκαν οι ενδομεταλλικές ενώσεις Al_5Co_2 , Al_3Co . Τέλος στο κράμα Al-28 %κ.α. Co, ταυτοποιήθηκαν οι ενδομεταλλικές ενώσεις AlCo , Al_5Co_2 , Al_3Co . Όσον αφορά τη συμπεριφορά σε διάβρωση, παρατηρήθηκε διάβρωση οπών ενώ σημαντικό ρόλο παίζει η σύσταση του κάθε κράματος, καθώς και η φυσική και ηλεκτρική επαφή μεταξύ των φάσεων. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο των ενδομεταλλικών ενώσεων τις κάνει πιο ευγενείς (**Διάγραμμα 3.2**). Τέλος, σύμφωνα με τα ευρήματα, φαίνεται ότι η ανοδική διάλυση των μελετηθέντων κραμάτων σχετίζεται με την ύπαρξη γαλβανικών φαινομένων [7].

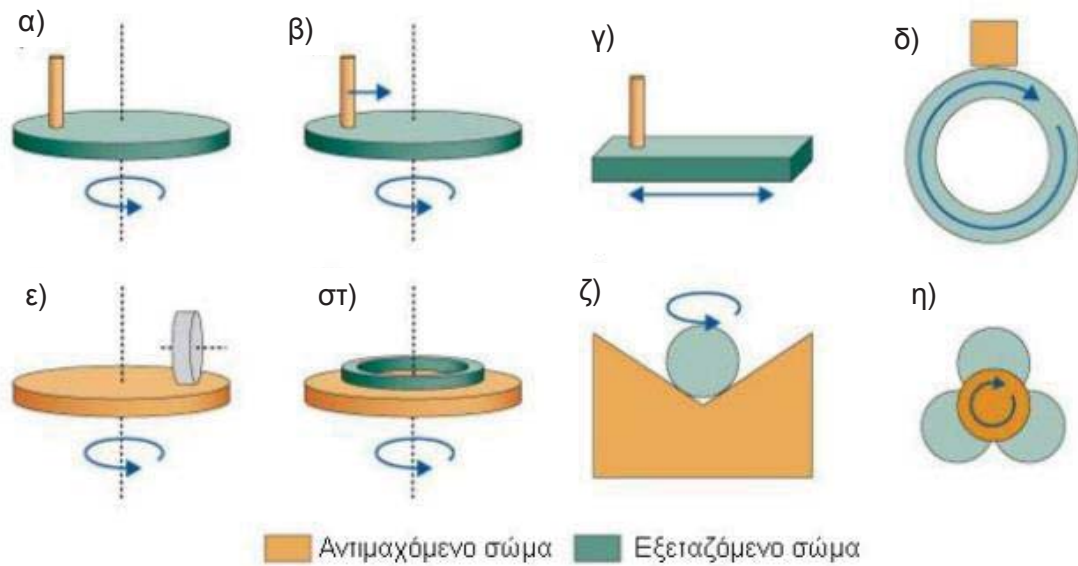


Διάγραμμα 3.2: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις για τα κράματα Al-24, 25, 26, 27, 28 %κ.α. Co που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα $0,6 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$ [7].

3.2 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΗΤΡΑΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Ως φθορά ορίζεται η προοδευτική απώλεια υλικού λόγω της σχετικής κίνησης ανάμεσα σε μια επιφάνεια και του επαπτόμενου υποσυστήματος ή των επαπτόμενων υποσυστημάτων [8]. Η φθορά είναι δυνατόν να προκαλέσει το σχηματισμό μικρορωγμών καθώς και τοπική πλαστική παραμόρφωση [9]. Υπάρχουν διάφορα είδη φθοράς όπως: α) φθορά προσκόλλησης (adhesive wear), β) φθορά εκτριβής ή απόξεσης (abrasive wear), γ) φθορά επιφανειακής κόπωσης (surface fatigue wear), δ) τριβοχημική φθορά (tribochemical wear), ε) φθορά ισχυρής απόξεσης (fretting wear), στ) φθορά λόγω ροής (erosion wear), ζ) σπηλαιώδης φθορά (cavitation wear). Η φθορά είναι ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο φαινόμενο στο οποίο συγκρίνονται οι πραγματικές περιοχές επαφής μεταξύ δυο στερεών επιφανειών. Η φαινομενική περιοχή επαφής είναι πολύ μικρή και περιορισμένη στα σημεία επαφής μεταξύ των τραχιών επιφανειών. Το εφαρμοζόμενο φορτίο στις επιφάνειες μεταφέρεται μέσω αυτών των σημείων επαφής και οι τοπικές δυνάμεις μπορεί να είναι πολύ μεγάλες. Σημαντικές παράμετροι για τον καθορισμό του ρυθμού φθοράς είναι οι μηχανικές ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού, η υφή της επιφάνειας, το εφαρμοζόμενο φορτίο, η ταχύτητα ολίσθησης, η θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς και οι ιδιότητες των αντιμαχόμενων επιφανειών. Η φθορά, ως σταδιακή απώλεια των λειτουργικών επιφανειών ενός τριβο-συστήματος μπορεί να υπολογιστεί σαν απώλεια μάζας ή όγκου [10]. Σύμφωνα με την εξίσωση του Archard, ο όγκος των θραυσμάτων φθοράς είναι ανάλογος του επιβαλλόμενου φορτίου, αλλά και της απόστασης ολίσθησης. Σε αντίθεση, ο συνολικός όγκος των θραυσμάτων φθοράς είναι αντιστρόφως ανάλογος της σκληρότητας των πιο μαλακών επιφανειών επαφής [11].

Η δοκιμή της φθοράς μπορεί να γίνει με διαφορετικές τεχνικές (**Εικόνα 3.1**) όπως: α) «ακίδα σε δίσκο» (pin-on-disk), β) «ακίδα σε επίπεδη επιφάνεια», γ) «ακίδα σε κύλινδρο» (block-on-disk), δ) «σφαίρα σε δίσκο» (ball-on-disk). Με τη δοκιμή της φθοράς αξιολογούνται κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη της συμπεριφοράς σε φθορά, όπως ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς για τις δεδομένες συνθήκες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ολίσθησης). Η ολίσθηση είναι δυνατόν να λάβει χώρα με την ίδια αντιμαχόμενη επιφάνεια ή κάτω από ξεχωριστές συνθήκες όπου η αντιμαχόμενη επιφάνεια είναι κάθε φορά άφθαρτη [10].



Εικόνα 3.1: Απεικόνιση διαφόρων τεχνικών αξιολόγησης της αντίστασης σε φθορά των υλικών: α) ακίδα σε δίσκο με κυκλική τροχιά, β) ακίδα σε δίσκο με σπειροειδή τροχιά, γ) ακίδα σε επίπεδη επιφάνεια, δ) κορμός σε δαχτυλίδι, ε) τροχός σε δίσκο, στ) δαχτυλίδι σε δίσκο, ζ) σφαίρα σε πρίσμα, η) τέσσερις σφαίρες [10].

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την τριβή και τη συμπεριφορά σε φθορά των κραμάτων αλουμινίου και των συνθέτων μήτρας αλουμινίου είναι: α) η επίδραση του φορτίου κάθετα στην επαφή των δυο αντιμαχόμενων υλικών, β) η ταχύτητα ολίσθησης, γ) η απόσταση ολίσθησης, δ) ο προσανατολισμός της ενίσχυσης, ε) η θερμοκρασία, στ) η υγρασία, ζ) η τραχύτητα της επιφάνειας του εξεταζόμενου και του αντιμαχόμενου υλικού, η) η χρήση ή όχι λιπαντικού μέσου στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού, θ) ο τύπος της φάσης ενίσχυσης, ι) το μέγεθός της, κ) το σχήμα και η διασπορά της ενίσχυσης, λ) η μικροδομή της μήτρας, μ) το κλάσμα όγκου της φάσης ενίσχυσης [12-13]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, την πιο ισχυρή επίδραση στην αντίσταση σε φθορά έχει το ποσοστό όγκου της φάσης ενίσχυσης [14-20]. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το εφαρμοζόμενο φορτίο επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό φθοράς των κραμάτων και των συνθέτων αλουμινίου, και είναι ένας παράγοντας που μελετάται σε δοκιμές αξιολόγησης της συμπεριφοράς σε φθορά [21]. Με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης και της απόστασης ολίσθησης, η αθροιστική απώλεια όγκου αυξάνει για όλα τα υλικά [22] και η τάση της καμπύλης τείνει να είναι γραμμική [23-24]. Ο όγκος φθοράς αυξάνει σημαντικά πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία που υπάρχει μεταξύ της μετάβασης από ήπια σε έντονη φθορά [25-26]. Αυτή η μετάβαση εμφανίζεται όταν η παραγόμενη από την τριβή θερμότητα αυξάνει τη θερμοκρασία της επιφάνειας επαφής πάνω από μια κρίσιμη τιμή (περίπου το 40% της απόλυτης θερμοκρασίας τήξης της μήτρας) [27]. Όσον αφορά την ύψη της επιφάνειας, αυτή επηρεάζει το ρυθμό φθοράς. Έτσι όσο πιο υψηλή είναι η τραχύτητα της επιφάνειας, τόσο

πιο έντονος είναι ο ρυθμός φθοράς [9]. Η σκληρότητα της αντιμαχόμενης επιφάνειας είναι αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού φθοράς. Έτσι, το αντιμαχόμενο υλικό με χαμηλή σκληρότητα, μειώνει την αντίσταση σε φθορά λόγω της κοινής απόξεσης μεταξύ του αντιμαχόμενου υλικού και της επιφάνειας του δείγματος υπό μελέτη [28].

Οι Wang et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας σύνθετα υλικά με μήτρα αλουμινίου AA6092 και ενίσχυση 15 %κ.ο. με σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης Ni_3Al . Η αξιολόγηση της αντίστασης σε φθορά έλαβε χώρα σε διάταξη pin-on-ring με αντιμαχόμενο σώμα εργαλειοχάλυβα M2. Σύμφωνα με τα ευρήματα, στα χαμηλότερα φορτία (42N, 91N), το σύνθετο υλικό επιδεικνύει καλύτερη συμπεριφορά σε φθορά σε σχέση με το μονολιθικό που παρασκευάστηκε με την ίδια μέθοδο. Αντίθετα, στο υψηλό φορτίο (140N), το μονολιθικό υλικό εμφάνισε υψηλότερη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με το σύνθετο. Ανεξάρτητα του επιβαλλόμενου φορτίου, στην επιφάνεια των μελετηθέντων υλικών σχηματίστηκε μικτό μηχανικό επίστρωμα (Mixed Mechanical Layer), το πάχος του οποίου αυξανόταν γραμμικά με την αύξηση του φορτίου. Το MML ήταν πιο λεπτό στην επιφάνεια του σύνθετου υλικού ιδίως για το υψηλότερο επιβαλλόμενο φορτίο. Όσον αφορά τη δομή του MML, αυτή περιελάμβανε άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Η καλύτερη συμπεριφορά σε φθορά για το μονολιθικό υλικό στο υψηλότερο επιβαλλόμενο φορτίο σχετίζεται με το γεγονός ότι το MML καταλάμβανε το 63% του ολικού βάθους της παραμόρφωσης, ενώ για το σύνθετο μόλις το 27%. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι το MML πρέπει να έχει ένα ελάχιστο πάχος έτσι ώστε η υψηλή του σκληρότητα σε σχέση με το υπόστρωμα να επηρεάσει τις συνθήκες τριβής [29].

Οι Da Costa et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση Ni_3Al , $NiAl$ (5 %κ.β., 10 %κ.β.) καθώς και κράματα Al-Ni (6 %κ.β., 10 %κ.β. Ni). Η αντίστασή τους σε φθορά αξιολογήθηκε με τριβόμετρο τύπου pin-on-disk, ενώ σαν αντιμαχόμενο σώμα επιλέχθηκε σφαίρα αλούμινας. Σύμφωνα με τα ευρήματα της έρευνας, η ενίσχυση της μήτρας αλουμινίου με ενδομεταλλικές ενώσεις αυξάνει την αντίσταση σε φθορά δυο με τρεις φορές σε σχέση με το μονολιθικό υλικό. Σε αντίθεση, η προσθήκη νικελίου στη μήτρα αλουμινίου, δεν οδήγησε σε βελτιωμένη τριβολογική συμπεριφορά. Μια πιθανή εξήγηση γι' αυτό είναι το πολύ μικρό μέγεθος των κατακρημνισμάτων, καθώς και η υψηλή ομοιογένεια της μικροδομής [30].

Οι Taghiabadi et al. μελέτησαν την επίδραση των ενδομεταλλικών ενώσεων που είναι πλούσιες σε σίδηρο στην αντίσταση σε φθορά των κραμάτων Al-Si. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της χύτευσης κράματα Al-9 %κ.β. Si με περιεκτικότητες σε σίδηρο 0,7 %κ.β. Fe, 1,2 %κ.β. Fe, 1,8%κ.β. Fe, 2,5% κ.β. Fe. Η συμπεριφορά τους σε φθορά αξιολογήθηκε με τριβόμετρο τύπου pin-on-disk με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος από χάλυβα AISI 52100. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη σιδήρου στα κράματα Al-Si, οδηγεί στο σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων πλούσιων σε σίδηρο με βελονοειδή μορφολογία. Η επίδραση των ενδομεταλλικών αυτών εξαρτάται από την έκταση και το μέγεθός τους. Έτσι

προσθήκη 0,7 %κ.β. Fe οδηγεί σε αύξηση της σκληρότητας του κράματος και βελτιωμένη συμπεριφορά σε φθορά. Προσθήκη 2,5 %κ.β. Fe αύξησε περαιτέρω τη σκληρότητα του κράματος, ενώ μείωσε την αντίσταση σε φθορά. Αυτό οφείλεται στην ευκολία θραύσης των μεγάλων ενδομεταλλικών ενώσεων βελονοειδούς μορφολογίας με βάση το σίδηρο, που οδήγησε στο σχηματισμό μικρορωγμών και στην αποκόλληση μεγάλων κομματιών από την επιφάνεια του κράματος [31].

Οι Abouei et al. μελέτησαν τη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης υπερειδικών κραμάτων Al-Si που περιέχουν ενδομεταλλικές ενώσεις με βάση το σίδηρο. Η αντίσταση σε φθορά ολίσθησης αξιολογήθηκε με τη χρήση τριβόμετρου τύπου pin-on-disk με τη χρήση αντιμαχόμενου υλικού από σκληρυνόμενο χάλυβα. Η προσθήκη σιδήρου στα κράματα Al-Si οδήγησε στο σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων πλούσιων σε σίδηρο με βελονοειδή μορφολογία. Οι ενδομεταλλικές αυτές, λόγω της μορφολογίας τους, μείωσαν την αντίσταση σε φθορά λόγω της αυξημένης τάσης για μικρορωγμάτωση που παρουσιάζουν [32].

Οι Roy et al. επικέντρωσαν τις ερευνητικές τους προσπάθειες στην παρασκευή με κωνομεταλλουργία σύνθετων υλικών εν τω γεννάσθαι με μήτρα αλουμινίου και ενίσχυση Ti_3Al και Al_2O_3 με συστάσεις 20 %κ.ο. και 40 %κ.ο. ενίσχυσης αντίστοιχα. Τα πειράματα τριβής έλαβαν χώρα σε οργανολογία τύπου ball-on-plate, ενώ σαν αντιμαχόμενο σώμα επιλέχθηκαν χαλύβδινες σφαίρες. Η προσθήκη ενίσχυσης φάνηκε ότι τροποποιεί την τριβολογική συμπεριφορά, καθώς μειώνεται η πλαστική παραμόρφωση του υλικού χάρη στην εισαγωγή της πιο σκληρής δεύτερης φάσης. Επιπρόσθετα, τα σωματίδια της ενίσχυσης, λόγω της ψαθυρής τους φύσης, οδηγούνται σε θραύση εύκολα και στη συνέχεια προσκολλώνται επάνω στο αντιμαχόμενο σώμα, οδηγώντας σε αύξηση του συντελεστή τριβής και αυξάνοντας το ρυθμό φθοράς. Το σύνθετο με περιεκτικότητα 20 %κ.ο. ενίσχυσης, παρουσιάζει βελτιωμένη συμπεριφορά σε φθορά σε σχέση με το μονολιθικό υλικό. Παρόλα αυτά, η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε ενίσχυση σε 40 %κ.ο., μειώνει την αντίσταση σε φθορά λόγω της μεταβολής του μηχανισμού φθοράς, από φθορά απόξεσης και παραμόρφωσης σε φθορά απόξεσης και τριβοχημική φθορά [33].

Σε μια άλλη ερευνητική εργασία, οι Roy et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας το κράμα $Al_{50}Ti_{40}Si_{10}$ (%κ.α.) στο οποίο κατακρημνίστηκε η φάση ενίσχυσης Al_3Ti μεγέθους νανομέτρων. Η πυροσυσσωμάτωση έλαβε χώρα σε θερμοκρασίες 350 °C, 400 °C και 450 °C. Η αξιολόγηση της αντίστασης σε φθορά έγινε με τη βοήθεια τριβόμετρου τύπου ball-on-plate με τη χρήση αλούμινας σαν αντιμαχόμενο σώμα. Ανεξάρτητα από τις παραμέτρους των πειραμάτων φθοράς, τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν επέδειξαν παρόμοιους συντελεστές τριβής. Το σύνθετο που πυροσυσσωματώθηκε στους 400 °C, επέδειξε την υψηλότερη αντίσταση σε φθορά και αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό στην επιφάνειά του ενός προστατευτικού τριβοφίλμ [34].

Οι Roy et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της συμπίεσης εν θερμώ σύνθετα αλουμινίου εν τω γεννάσθαι με ενίσχυση από αλουμινίδια του σιδήρου και αξιολόγησαν τις τριβολογικές τους ιδιότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρασκευάστηκαν σύνθετα με διαφορετικές περιεκτικότητες σωματιδίων ενίσχυσης (10, 20, 30, 40, 50 %κ.ο. ενίσχυση) καθώς και με διαφορετικές θερμοκρασίες εν θερμώ συμπίεσης (700 °C, 800 °C, 900 °C). Οι τριβολογικές ιδιότητες των συνθέτων αξιολογήθηκαν με τριβόμετρο τύπου ball-on-plate σε θερμοκρασία δωματίου με τη χρήση χάλυβα σαν αντιμαχόμενο σώμα. Σύμφωνα με τα ευρήματα, ο συντελεστής τριβής μειώνεται για τα σύνθετα με ενίσχυση 20 %κ.ο. ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας συμπίεσης εν θερμώ. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το σύνθετο με ενίσχυση 20 %κ.ο. με θερμοκρασία συμπίεσης εν θερμώ στους 700 °C καταγράφηκε σημαντικά μειωμένος συντελεστής τριβής. Ο όγκος φθοράς μειώθηκε σημαντικά για το σύνθετο με ενίσχυση 20% κ.ο., ενώ μειώνεται όσο αυξάνει το ποσοστό της ενίσχυσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τόσο το ποσοστό της ενίσχυσης όσο και η θερμοκρασία της εν θερμώ συμπίεσης χρίζουν βελτιστοποίησης, για να ληφθούν καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το συντελεστή τριβής και τον όγκο φθοράς. Το μονολιθικό υλικό εμφάνισε έντονη πλαστική παραμόρφωση που οδήγησε σε πιο έντονη φθορά. Η αύξηση της σκληρότητας για το σύνθετο με περιεκτικότητα 20 %κ.ο. ενίσχυσης οδήγησε σε βελτίωση της αντίστασης σε φθορά. Όσον αφορά το σύνθετο με ενίσχυση 40 %κ.ο., παρατηρήθηκε μετάβαση στο μηχανισμό φθοράς, από πλαστική παραμόρφωση και φθορά απόξεσης σε φθορά απόξεσης και τριβοχημική φθορά [35].

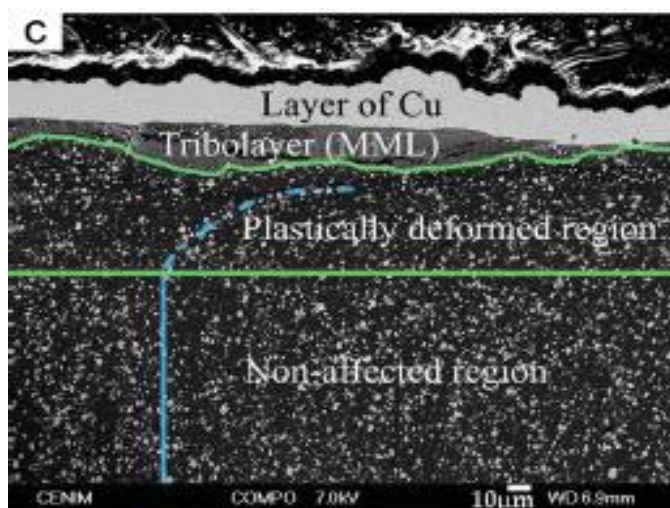
Οι Wu et al. μελέτησαν την επίδραση της ενίσχυσης στη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης ταχέως στερεοποιούμενων κραμάτων Al-Ti. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι συστάσεις που μελετήθηκαν είχαν 1,5 %κ.β. Ti, 3,5%κ.β. Ti, 10%κ.β. Ti. Το τριβόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της αντίστασης σε φθορά ήταν τύπου block-on-disk, με αντιμαχόμενο σώμα θερμικά κατεργασμένο χάλυβα τύπου AISI 1045. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αντίσταση σε φθορά του κράματος αυξάνει με την αύξηση της έκτασης των ενδομεταλλικών ενώσεων Al_3Ti και τη μείωση του μεγέθους τους. Τα ομοιογενώς διεσπαρμένα σωματίδια Al_3Ti , βοηθούν στη βελτίωση της αντίστασης σε φθορά με την ενίσχυση της μήτρας αλουμινίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε αυξημένες θερμοκρασίες. Με την αύξηση του φορτίου, η ευεργετική δράση των ενδομεταλλικών ενώσεων μειώνεται μιας και αυξάνει η ένταση της φθοράς απόξεσης [36].

Ο Sun παρασκεύασε με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση σύνθετα εν τω γεννάσθαι με μήτρα AA6063 και ενίσχυση σωματιδίων Al_3Ti . Εκτός του μονολιθικού υλικού, παρασκευάστηκαν σύνθετα με προσθήκη 1 %κ.β. Ti και 2 %κ.β. Ti. Όλα τα παραγόμενα υλικά υπέστησαν ομογενοποίηση για 2 h στους 500 °C, και στη συνέχεια γήρανση για διάφορα χρονικά διαστήματα έως και 48 h στους 150 °C. Η συμπεριφορά σε φθορά αξιολογήθηκε με τη χρήση τριβομέτρου τύπου ball-on-disk με την επιλογή διαφορετικών επιβαλλόμενων φορτίων (2, 5, 10 N) για συνολική απόσταση ολίσθησης 500 m. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το

μονολιθικό υλικό η μέγιστη τιμή σκληρότητας κατά τη γήρανση ήταν υψηλότερη σε σχέση με τα σύνθετα, αν και απαιτήθηκε μεγαλύτερος χρόνος γήρανσης. Τα σύνθετα υλικά επέδειξαν υψηλότερη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με το μονολιθικό. Τέλος, η γήρανση βελτίωσε την αντίσταση σε φθορά του μονολιθικού υλικού αλλά οδήγησε σε χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς για τα σύνθετα υλικά [37].

Οι Walker et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας σύνθετα μήτρας AA2124, AA5056 με ενίσχυση 15 %κ.ο. Cr_3Si , MoSi_2 , Ni_3Al , SiC . Η τριβολογική τους συμπεριφορά αξιολογήθηκε με τη χρήση τριβομέτρου τύπου pin-on-ring σε συνθήκες λίπανσης, ενώ σαν αντιμαχόμενο σώμα χρησιμοποιήθηκε εργαλειοχάλυβας τύπου M2. Σύμφωνα με τα ευρήματα, η εισαγωγή σκληρών σωματιδίων ενίσχυσης και στα δυο κράματα βελτίωσε την αντίσταση σε φθορά. Παρόλα αυτά, η χρήση σωματιδίων ενίσχυσης SiC προκάλεσε εκτενή απόξεση και στις δυο αντιμαχόμενες επιφάνειες. Η χρήση ενδομεταλλικών ενώσεων σε φάσεις ενίσχυσης οδήγησε σε παρόμοια βελτίωση της αντίστασης σε φθορά σε σχέση με το SiC , όμως με λιγότερη μεταφορά υλικού από το αντιμαχόμενο σώμα. Αυτό σχετίζεται με την χαμηλότερη σκληρότητά τους [38].

Οι Lieblich et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας σύνθετα μήτρας αλουμινίου 6061 με ενίσχυση 15 %κ.ο. MoSi_2 , χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης και διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων της φάσης ενίσχυσης. Στη συνέχεια, αξιολόγησαν τη συμπεριφορά σε φθορά των συνθέτων με τη χρήση τριβομέτρου τύπου pin-on-ring με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος εργαλειοχάλυβα M2. Η έρευνά τους επικεντρώθηκε στη μελέτη των υποεπιφανειακών τροποποιήσεων που παρατηρούνται μετά το πέρας της δοκιμής φθοράς ολίσθησης στο σύνθετο υλικό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το μονολιθικό υλικό εμφάνισε διπλάσια απώλεια όγκου σε σχέση με τα σύνθετα υλικά. Κατά τη μελέτη των τομών των φθαρμένων δειγμάτων (**Εικόνα 3.2**) παρουσιάστηκαν τρεις διαφορετικές περιοχές: α) η περιοχή 1 κάτω από την επιφάνεια επαφής όπου το τριβοφίλμ που δημιουργήθηκε αποτελείται από ένα μίγμα (MML) από τα δυο αντιμαχόμενα υλικά, β) η περιοχή 2 που ξεχωρίζει λόγω του επαναπροσανατολισμού των σωματιδίων ενίσχυσης, που έχουν καμφθεί κάθετα στη διεύθυνση φθοράς, γ) η περιοχή 3 όπου το σύνθετο δεν έχει επηρεαστεί από τη φθορά. Η περιοχή 1 δεν ήταν ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια των συνθέτων υλικών, ενώ δεν κατέστη δυνατόν να συσχετιστούν οι παράμετροι παρασκευής των συνθέτων με τα χαρακτηριστικά του τριβοφίλμ. Στην περιοχή 2, ορισμένα από τα σωματίδια ενίσχυσης οδηγήθηκαν σε θραύση λόγω των υψηλών τάσεων και της παραμόρφωσης που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων [39].

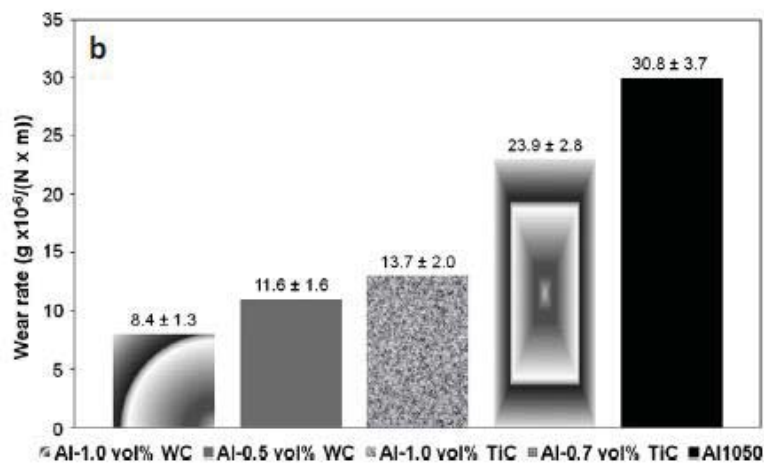


Εικόνα 3.2: Απεικόνιση της τομής της φθαρμένης επιφάνειας του σύνθετου υλικού Al-MoSi₂ όπου διακρίνονται οι 3 περιοχές [39].

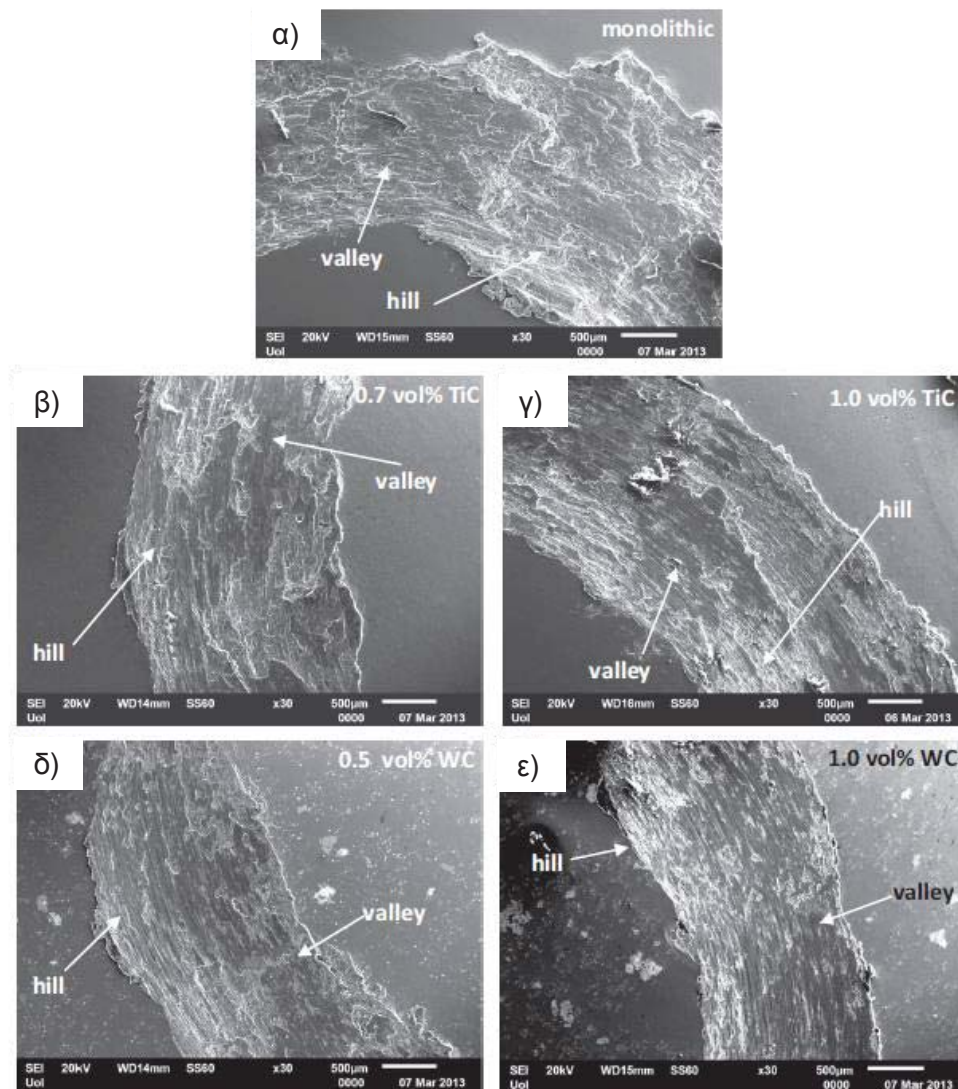
Οι Ghazali et al. επικέντρωσαν τις ερευνητικές τους προσπάθειες στη μελέτη της φθοράς ολίσθησης των κραμάτων αλουμινίου διαμόρφωσης AA2124, AA3004, AA5056 και AA6092. Τα πειράματα φθοράς έλαβαν χώρα σε τριβόμετρο τύπου block-on-ring με διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία και τη χρήση αλούμινας υψηλής καθαρότητας σαν αντιμαχόμενο υλικό. Σε όλα τα μελετηθέντα κράματα, ο τύπος φθοράς που παρατηρήθηκε ήταν έντονου τύπου ενώ σε όλα τα κράματα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός MML, που αποτελούνταν από αλούμινα από το αντιμαχόμενο σώμα και πιθανώς αλούμινα από την οξειδωμένη επιφάνεια των κραμάτων αλουμινίου. Η μορφολογία και η σκληρότητα αυτού του τριβοφίλμ ήταν διαφορετική σε κάθε κράμα αν και δεν υπήρξε συσχέτιση ανάμεσα στο πάχος, τη σκληρότητα του τριβοφίλμ, και το ρυθμό φθοράς. Ο βαθμός εργοσκλήρυνσης και το βάθος της παραμόρφωσης, διέφεραν ανάμεσα στα διαφορετικά κράματα [40].

Οι Lekatou et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση σύνθετα εν τω γεννάσθαι με μήτρα αλουμινίου και ενίσχυση νανοσωματιδίων TiC (0,7 %κ.ο., 1% κ.ο.), WC (0,5 %κ.ο., 1 %κ.ο.). Διερεύνησαν τη συμπεριφορά των υλικών αυτών σε φθορά ολίσθησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά την εισαγωγή των νανοσωματιδίων στο τήγμα του αλουμινίου, αυτά αντέδρασαν με το αλουμίνιο και τα άλατα και έτσι σχηματίστηκαν ενδομεταλλικές ενώσεις, Al₃Ti για τα σύνθετα με ενίσχυση TiC και Al₅W, Al₁₂W, Al₃(Ti,W) για τα σύνθετα με ενίσχυση WC. Η αντίσταση σε φθορά ολίσθησης των συνθέτων ήταν σημαντικά αυξημένη σε σχέση με το μονολιθικό υλικό, και αυτό οφειλόταν όχι μόνο στα κεραμικά σωματίδια ενίσχυσης αλλά και στις ενδομεταλλικές ενώσεις που σχηματίστηκαν εν τω γεννάσθαι (**Διάγραμμα 3.3**). Κατά τη μελέτη των τροχιών φθοράς (**Εικόνα 3.3**) τόσο του μονολιθικού υλικού όσο και των συνθέτων, παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων». Έτσι η τροχιά φθοράς εμφανίζεται να είναι πιο πλατιά στην περιοχή των «λόφων» και πιο στενή στην περιοχή των «κοιλιάδων». Αυτό δείχνει ότι κατά την ολίσθηση, λαμβάνει χώρα σημαντική μεταφορά υλικού

προς την περιοχή των «λόφων». Κατά την ολίσθηση, η πλαστική παραμόρφωση της μήτρας μπροστά από το αντιμαχόμενο σώμα οδηγεί σε σημαντική μεταφορά υλικού προς όλες τις διευθύνσεις, κάθετα και παράλληλα στη διεύθυνση ολίσθησης. Έτσι δημιουργείται ένας «λόφος». Όταν το αντιμαχόμενο υλικό δεν μπορεί να μεταφέρει άλλο υλικό στο «λόφο», τότε η ίδια διεργασία λαμβάνει χώρα σε παρακείμενη περιοχή, όπου δημιουργείται ένας άλλος «λόφος». Το τελικό αποτέλεσμα είναι η δημιουργία της μορφολογίας «λόφων-κοιλιάδων». Αξιοσημείωτο είναι ότι στο μονολιθικό υλικό η μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων» είναι πιο έντονη ενώ και οι άκρες της τροχιάς φθοράς είναι πιο τραχιές σε σχέση με τα σύνθετα υλικά. Η αύξηση του ποσοστού ενίσχυσης οδηγεί σε πιο ομοιογενή και λιγότερο τραχιά τροχιά φθοράς. Συνεπώς συνάγεται ότι η ενίσχυση οδήγησε στη μείωση της πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας [41].



Διάγραμμα 3.3: Ρυθμοί φθοράς για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο (Al1050), Al-0.7 %κ.ο. TiC, Al-1 %κ.ο. TiC, Al-0.5 %κ.ο. WC, Al-1 %κ.ο. WC που παρασκευάστηκαν με χύτευση υπό ανάδευση [41].



Εικόνα 3.3: Ίχνη φθοράς για: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, β) Al-0.7 %κ.ο. TiC, γ) Al-1 %κ.ο. TiC, δ) Al-0.5 %κ.ο. WC, ε) Al-1 %κ.ο. WC [41].

Οι Gousia et al. παρασκεύασαν σύνθετα υλικά μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση MoSi_2 (2, 5, 10 %κ.ο. ενίσχυση) με τη μέθοδο της χύτευσης υπό ανάδευση και μελέτησαν τη συμπεριφορά τους σε φθορά ολίσθησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενίσχυση αντέδρασε με το τήγμα αλουμινίου, καθώς και με το συλλίπασμα που χρησιμοποιήθηκε, και έτσι δημιουργήθηκαν διάφορες ενδομεταλλικές ενώσεις όπως Al_{12}Mo , Al_5Mo , Al_4Mo , Al_3Ti . Όλα τα παρασκευασθέντα σύνθετα υλικά επέδειξαν σημαντικά βελτιωμένη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με το μονολιθικό υλικό, ενώ η αύξηση του ποσοστού ενίσχυσης οδήγησε σε περαιτέρω βελτίωση της συμπεριφοράς σε φθορά. Η βελτιωμένη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης αποδίδεται στην πρωτογενή φάση ενίσχυσης, καθώς και στις ενδομεταλλικές που δημιουργήθηκαν δευτερογενώς [42].

Οι Mohan et al. παρασκεύασαν με την τεχνική της χύτευσης υπό ανάδευση, σύνθετα εν τω γεννάσθαι μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση Al_3Fe με διαφορετικές περιεκτικότητες ενίσχυσης (Al-1.67 %κ.β. Fe, Al-3.36 %κ.β. Fe, Al-6.23 %κ.β. Fe, Al-11.2 %κ.β. Fe). Στη

συνέχεια, αξιολόγησαν τη συμπεριφορά των συνθέτων σε φθορά ολίσθησης με διάταξη τύπου pin-on-disk με τη χρήση χαλύβδινου αντιμαχόμενου σώματος (62 HRC), με διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης, ταχύτητες ολίσθησης καθώς και διαφορετικά επιβαλλόμενα φορτία. Σύμφωνα με τα ευρήματα, ο ρυθμός φθοράς αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες παραμέτρους. Ο ρυθμός φθοράς αυξάνει με την αύξηση του επιβαλλόμενου φορτίου, ανεξάρτητα της ταχύτητας ολίσθησης για όλα τα εξεταζόμενα σύνθετα υλικά. Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του συνθέτου σε σίδηρο, τόσο αυξάνει η περιεκτικότητα του στην ενδομεταλλική ένωση Al_3Fe ενώ ταυτόχρονα αυξάνει η σκληρότητά του και η αντίστασή του σε φθορά, σύμφωνα με τον νόμο του Archard. Στα χαμηλότερα φορτία και στις χαμηλότερες ταχύτητες ολίσθησης, τα θραύσματα είναι οξειδωμένα κάτι που δεν παρατηρείται στα υψηλότερα φορτία και στις υψηλότερες ταχύτητες ολίσθησης. Κατά την εξέταση των φθαρμένων επιφανειών, στα χαμηλότερα φορτία και στις χαμηλότερες ταχύτητες ολίσθησης, η επιφάνεια εμφανίζεται οξειδωμένη με ομαλή μορφολογία, ενώ στα υψηλότερα φορτία και στις υψηλότερες ταχύτητες ολίσθησης, παρατηρείται έντονη παραμόρφωση με βαθιές χαραγές και έντονη φθορά αποστρωμάτωσης, που οδηγεί σε υψηλότερους ρυθμούς φθοράς [43].

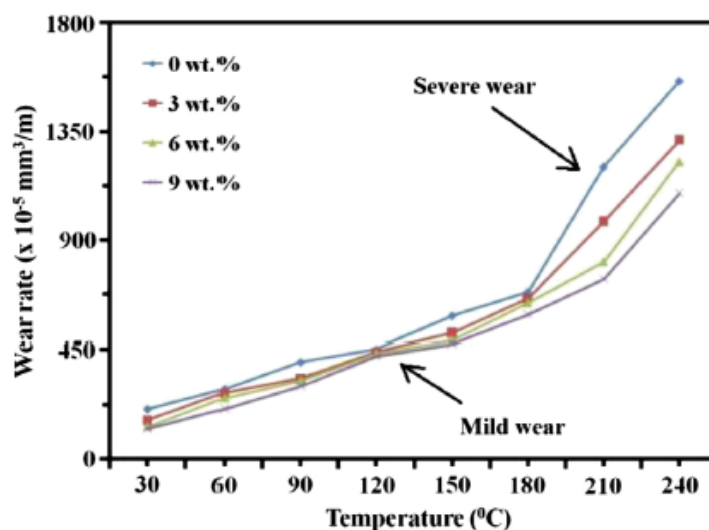
Οι Zhu et al. παρασκεύασαν με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας σύνθετα υλικά με μήτρα αλουμινίου και ενίσχυση Al_2O_3 και Al_3Zr με συνολική ενίσχυση 20 %κ.ο. και 30 %κ.ο. αντίστοιχα, και μελέτησαν τη συμπεριφορά τους σε φθορά υψηλών θερμοκρασιών. Το τριβόμετρο όπου έλαβαν χώρα οι μετρήσεις ήταν τύπου pin-on-disk, ενώ το αντιμαχόμενο σώμα αποτελούνταν από χάλυβα τύπου AISI 52100. Στους 100 °C, οι ρυθμοί φθοράς των συνθέτων αρχικά αυξάνουν με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης ενώ για ταχύτητες ολίσθησης μεγαλύτερες από 0,6 m/s, οι ρυθμοί φθοράς βαθμιαία μειώνονται. Σε αντίθεση, στους 200 °C οι ρυθμοί φθοράς μειώνονται διαρκώς με την αύξηση της ταχύτητας ολίσθησης. Με την αύξηση της φάσης ενίσχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες, οι ρυθμοί φθοράς των συνθέτων μειώνονται [44].

Οι Zhang et al. παρασκεύασαν σύνθετα αλουμινίου εν τω γεννάσθαι με τη χρήση αλάτων K_2ZrF_6 - KBF_4 διαφορετικών συστάσεων (10, 15, 20, 25 %κ.β.), με μαγνητοχημική τεχνική παρασκευής. Αξιολόγησαν τη μικροδομή των παραχθέντων συνθέτων, καθώς και τη συμπεριφορά τους σε φθορά ολίσθησης με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος αποτελούμενου από χάλυβα 40Cr. Κατά τη μελέτη της μικροδομής των συνθέτων, πέραν της μήτρας αλουμινίου, εντοπίστηκαν οι φάσεις ενίσχυσης Al_3Zr , ZrB_2 ομοιόμορφα κατανεμημένες εντός του μητρικού πλέγματος. Σύμφωνα με τα ευρήματα των πειραμάτων φθοράς ολίσθησης, η αύξηση του ποσοστού των αλάτων και άρα της περιεκτικότητας του συνθέτου σε ενδομεταλλικές ενώσεις, έχει ευεργετική δράση στη βελτίωση της συμπεριφοράς σε φθορά [45].

Οι Zhao et al. μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας κατά το στάδιο της παρασκευής συνθέτων εν τω γεννάσθαι μήτρας αλουμινίου με την προσθήκη 10% κ.β. K_2ZrF_6 και 10% κ.β. KBF_4 . Οι θερμοκρασίες τήξης των πρώτων υλών που επιλέχθηκαν ήταν 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C. Στη συνέχεια μελετήθηκαν τόσο η μικροδομή όσο και η συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης (επιβαλλόμενο φορτίο ίσο με 120 N, ταχύτητα ολίσθησης 0,42 m/s). Σύμφωνα με τα ευρήματα, η μικροδομή αποτελείται από τις ενδομεταλλικές φάσεις Al_3Zr , ZrB_2 και τη μήτρα αλουμινίου. Η θερμοκρασία παρασκευής έδειξε ότι επηρεάζει τη μορφολογία της Al_3Zr σε αντίθεση με την ZrB_2 . Έτσι η Al_3Zr με θερμοκρασία παρασκευής 850 °C εμφανίζει σφαιρική μορφολογία, στους 900 °C τετραεδρική μορφολογία, στους 950 °C κυλινδρική μορφολογία ενώ για θερμοκρασία παρασκευής ίση με 1000 °C ινώδη μορφολογία. Αξίζει να σημειωθεί ότι τους 1000 °C, η Al_3Zr έχει διάμετρο περίπου 180 nm. Για χρόνο ολίσθησης ίσο με 15 min, δεν εμφανίζονται ιδιαίτερες διαφορές στην αντίσταση σε φθορά. Για υψηλότερους χρόνους ολίσθησης, ισχύει ότι όσο χαμηλότερη η θερμοκρασία παρασκευής των συνθέτων τόσο χαμηλότερη η απώλεια μάζας και άρα τόσο καλύτερη η συμπεριφορά σε φθορά. Αυτές οι διαφορές αποδίδονται στις διαφορές της κρυσταλλικής δομής της Al_3Zr [46].

Οι Naveen Kumar et al. παρασκεύασαν με χύτευση υπό συνεχή ανάδευση, τα εν τω γεννάσθαι σύνθετα μήτρας AA6351 με ενίσχυση ZrB_2 (3, 6, 9 %κ.β.). Τα δείγματα υπέστησαν ομογενοποίηση και γήρανση για την αύξηση της σκληρότητάς τους. Η συμπεριφορά τους σε φθορά αξιολογήθηκε με τη χρήση τριβομέτρου pin-on-disk με επιβαλλόμενο φορτίο 9,8 N, ταχύτητα ολίσθησης 1 m/s και διάρκεια πειράματος 20 min. Σαν αντιμαχόμενο σώμα χρησιμοποιήθηκε χάλυβας υψηλού άνθρακα και υψηλής περιεκτικότητας σε χρώμιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σκληρότητα των συνθέτων αυξήθηκε με την αύξηση της περιεκτικότητας της ενίσχυσης. Τη μέγιστη σκληρότητα παρουσίασε το δείγμα με περιεκτικότητα 9% κ.β. ZrB_2 που υπέστη ομογενοποίηση και γήρανση. Τους χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς εμφάνισαν τα δείγματα που υπέστησαν ομογενοποίηση και γήρανση, ενώ ο βασικός μηχανισμός φθοράς που ταυτοποιήθηκε ήταν η φθορά προσκόλλησης [47].

Οι Rajan et al. επικέντρωσαν τις ερευνητικές τους προσπάθειες στην αξιολόγηση της αντίστασης σε φθορά του συνθέτου εν τω γεννάσθαι με μήτρα Al7075 και ενίσχυση TiB_2 που παρασκευάστηκε με χύτευση υπό συνεχή ανάδευση. Έτσι, παρασκευάστηκε μονολιθικό υλικό καθώς και σύνθετα με ενίσχυση 3, 6, 9 %κ.β. TiB_2 . Η συμπεριφορά σε φθορά των συνθέτων αξιολογήθηκε σε διάταξη pin-on-disk με αντιμαχόμενο υλικό χάλυβα AISI 52100 σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αύξηση του ποσοστού της ενίσχυσης οδήγησε σε μείωση του ρυθμού φθοράς, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας, η αντίσταση σε φθορά των συνθέτων μειώθηκε (**Διάγραμμα 3.4**). Η εισαγωγή σωματιδίων TiB_2 οδήγησε σε μείωση της ροής μετάλλου, καθώς και σε υποεπιφανειακή παραμόρφωση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων φθοράς. Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό το μηχανισμό της φθοράς [48].



Διάγραμμα 3.4: Μεταβολή του ρυθμού φθοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας, για κράμα αλουμινίου Al7075, σύνθετα μήτρας Al7075 με ενίσχυση 3, 6, 9 %κ.β. TiB₂, που παρασκευάστηκαν με χύτευση [48].

Οι Niranjana et al. διερεύνησαν την αντίσταση σε φθορά συνθέτων εν τω γεννάσθαι μήτρας αλουμινίου με ενίσχυση TiB₂ (2, 3, 4, 5, 6 %κ.β. TiB₂) με την τεχνική της χύτευσης υπό συνεχή ανάδευση. Η αξιολόγηση της τριβολογικής συμπεριφοράς έλαβε χώρα σε διάταξη τύπου pin-on-disk με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος σκληρυνόμενου χρωμιούχου χάλυβα EN-31. Ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς των συνθέτων παρατηρήθηκε ότι αυξάνουν με την αύξηση του επιβαλλομένου φορτίου. Τη βέλτιστη αντίσταση σε φθορά επέδειξε το σύνθετο με 6 %κ.β. ενίσχυσης TiB₂, που αφέθηκε να αντιδράσει με το τήγμα αλουμινίου για 30 min στους 900 °C [49].

Οι Tee et al. παρασκεύασαν σύνθετα μήτρας αλουμινίου (AA1100, Al-4.5Cu) εν τω γεννάσθαι με ενίσχυση σωματιδίων TiB₂ διαφόρων συστάσεων (5, 10, 15 %κ.ο.). Αξιολόγησαν τη συμπεριφορά τους σε φθορά ολίσθησης με τριβόμετρο τύπου pin-on-disk. Το αντιμαχόμενο σώμα που χρησιμοποιήθηκε, ήταν εργαλειοχάλυβας AISI-D6 με απόσταση ολίσθησης 5 km και ταχύτητα ολίσθησης 1 m/s. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αύξηση της ενίσχυσης δεν οδήγησε σε αύξηση της αντίστασης σε φθορά. Αυτή η συμπεριφορά αποδόθηκε στο σχηματισμό της φάσης Al₃Ti που δεν μπορεί να αποφευχθεί στο σύστημα Al-Ti-B. Τα σύνθετα μήτρας Al-4,5 Cu ακόμη και μετά από γήρανση επέδειξαν μόνο μικρή βελτίωση στην αντίστασή τους σε φθορά. Δημιουργήθηκαν ρωγμές στη μήτρα και θραύσματα αποκολλήθηκαν κατά την ολίσθηση, και έτσι η συνεισφορά της ενίσχυσης δεν ήταν σημαντική στην αντίσταση σε φθορά. Δεν έγινε αντιληπτή θραύση της φάσης ενίσχυσης TiB₂, αν και κατά την εξέτασή της μετά τη φθορά έφερε τραχιά άκρα [50].

Οι Kumar et al. μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίσταση σε φθορά εν τω γεννάσθαι συνθέτων Al-7Si-TiB₂ με ενίσχυση 5, 10 %κ.β. TiB₂. Τα πειράματα φθοράς

έλαβαν χώρα σε συσκευή τύπου pin-on-disk με τη χρήση αντιμαχόμενου σώματος από χάλυβα AISI 52100. Το επιβαλλόμενο φορτίο είχε εύρος από 40 N έως 120 N, οι θερμοκρασίες ήταν από θερμοκρασία δωματίου έως 300 °C, η ταχύτητα ολίσθησης (1m/s) και η απόσταση ολίσθησης (800 m) διατηρήθηκαν σταθερά. Ανέφεραν ότι η παρουσία των σωματιδίων TiB₂, βελτίωσε τη συμπεριφορά σε φθορά του κράματος Al-7Si τόσο σε θερμοκρασία δωματίου, όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το φορτίο στο οποίο έλαβε χώρα η μετάβαση από ήπιο σε έντονο καθεστώς φθοράς, αυξήθηκε στα σύνθετα λόγω της παρουσίας των σωματιδίων της ενίσχυσης. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, για το μονολιθικό υλικό, ο κύριος μηχανισμός φθοράς ήταν το έντονο καθεστώς φθοράς και η προσκόλληση, ενώ για τα σύνθετα η οξειδωση, η αποκόλληση και η έντονη φθορά [51].

Οι Mallikarjuna et al. μελέτησαν τη δυνατότητα εκλέπτυνσης κόκκου και την αντίσταση σε φθορά, συνθέτων εν τω γεννάσθαι μήτρας AA2014 με ενίσχυση TiB₂. Η μέθοδος παρασκευής που επιλέχθηκε ήταν η χύτευση υπό διαρκή ανάδευση, ενώ επιλέχθηκαν 3 διαφορετικοί χρόνοι (15, 30, 45 min) αντίδρασης του αλουμινίου με τα άλατα K₂TiF₆, KBF₄ για το σχηματισμό του συνθέτου. Το μέγεθος κόκκου για το σύνθετο που είχε χρόνο αντίδρασης τα 30 min ήταν σημαντικά μειωμένο σε σχέση με το μονολιθικό κράμα, ενώ περαιτέρω αύξηση του χρόνου αντίδρασης εμφάνισε πολύ μικρή περαιτέρω μείωση. Ο συντελεστής τριβής μειώθηκε με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης. Ένα βασικό συμπέρασμα αυτής της ερευνητικής προσπάθειας, είναι ότι η εισαγωγή σωματιδίων TiB₂ στο αλουμίνιο με την τεχνική της χύτευσης είναι ένας βιώσιμος και πρακτικός τρόπος παρασκευής εξαρτημάτων με καλή αντίσταση στη φθορά [52].

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Λεκάτου, Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, 2013, ISBN 978-960-9951-2-4.
2. A. M. Lucente, J. R. Scully, Pitting of Al-based amorphous nanocrystalline alloys with solute-lean nonocrystals, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2007, 10, C39-C43.
3. M. A. Goldman, N. Unlu, G. J. Shiflet, J. R. Scully, Selected corrosion properties of a novel amorphous Al-Co-Ce alloy system, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, 8, B1-B5.
4. F. Presuel-Moreno, M. A. Jakab, N. Tailleart, M. Goldman, J. R. Scully, Corrosion resistant metallic coatings, *Materials Today*, 2008, 11, 14-23.
5. A. Lekatou, A. K. Sfikas, A. E. Karantzalis, D. Sioulas, Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys, *Corrosion Science*, 2012, 63, 193-209.
6. M. Palcut, P. Priputen, M. Kusy, J. Janovec, Corrosion behaviour of Al-29at%Co in aqueous NaCl, *Corrosion Science*, 2013, 75, 461-466.
7. M. Palcut, P. Priputen, K. Salgo, J. Janovec, Phase constitution and corrosion resistance of Al-Co alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 166, 1-10.
8. P. J. Blau, Fifty years of research on the wear of metals, *Tribology International*, 1997, 30, 321-331.
9. U. Sanchez-Santana, C. Rubio-Gonzalez, G. Gomez-Rosas, J. L. Ocana, C. Molpeceres, J. Porro, M. Morales, Wear and friction of 6061-T6 aluminum alloy treated by laser shock processing, *Wear*, 2006, 260, 847-854.
10. Ηρακλής Μαύρος, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 2013.
11. J. F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *Journal of Applied Physics*, 1953, 24, 981-988.
12. A. P. Sannino, H. J. Rack, Dry sliding wear of discontinuously reinforced aluminum composites: review and discussion, *Wear*, 1995, 189, 1-19.
13. R. K. Uyyuru, M. K. Surappa, S. Brusethaug, Effect of reinforcement volume fraction and size distribution on tribological behaviour of Al-composite/ brake pad tribo-couple, *Wear*, 2006, 260, 1248-1255.
14. M. K. Surappa, S. V. Prasad, P. K. Rohatgi, Wear and abrasion of cast Al-Alumina particle composites, *Wear*, 1982, 77, 295-302.
15. A. Wang, H. J. Rack, Transition wear behaviour of SiC-particulate and SiC-whisker reinforced 7091 Al metal matrix composites, *Materials Science and Engineering A*, 1991, 147, 211-224.

16. J. P. Tu, Y. Z. Yang, Tribological behaviour of $Al_{18}O_4B_{33}$ - whisker reinforced hypoeutectic Al-Si-Mg-matrix composites under dry sliding conditions, *Composites Science and Technology*, 2000, 60, 1801-1809.
17. M. Bai, Q. Xue, X. Wang, Y. Wan, W. Liu, Wear mechanism of SiC whisker- reinforced 2024 aluminum alloy matrix composites in oscillating sliding wear tests, *Wear*, 1995, 185, 197-202.
18. A. Alahelisten, F. Bergman, M. Olsson, S. Hogmark, On the wear of aluminum and magnesium matrix composites, *Wear*, 1993, 165, 221-226.
19. J. Q. Jiang, R. S. Tan, A. B. Ma, Dry sliding wear behaviour of Al_2O_3 -Al composites produced by centrifugal force infiltration, *Materials Science and Technology*, 1996, 12, 483-488.
20. P. N. Bindumadhavan, H. K. Wah, O. Prabhakar, Dual particle size composites (DPS): effect on wear and mechanical properties of particulate metal matrix composites, *Wear*, 2001, 248, 112-120.
21. A. Mandal, B. S. Murty, M. Chakraborty, Sliding wear behaviour of T6 treated A356-TiB₂ in-situ composites, *Wear*, 2009, 266, 865-872.
22. G. Ranganath, S. C. Sharma, M. Krishna, Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminum metal matrix composites, *Wear*, 2001, 251, 1408-1413.
23. A. A. Hamid, P. K. Ghosh, S. C. Jain, S. Ray, The influence of porosity and particles content on dry sliding wear of cast *in situ* Al(Ti)- Al_2O_3 (TiO₂) composite, *Wear*, 2008, 265, 14-26.
24. S. K. Chaudhury, A. K. Singh, C. S. Sivaramakrishnan, S. C. Panigrahi, Wear and friction behaviour of spray formed and stir cast Al-2Mg-11TiO₂ composite, *Wear*, 2005, 258, 759-767.
25. A. Martin, J. Rodriguez, J. Llorca, Temperature effect on the wear behavior of particulate reinforced Al-based composites, *Wear*, 1999, 225-229, 65-620.
26. A. Martin, M. A. Martinez, J. Llorca, Wear of SiC-reinforced Al-matrix composites in the temperature range 20-200 °C, *Wear*, 1996, 193, 169-179.
27. A. Daoud, M. T. Abou- Elkhair, P. Rohatgi, Wear and friction behaviour of near eutectic Al-Si+ZrO₂ or WC particle composites, *Composites Science and Technology*, 2004, 64, 1029-1040.
28. S. Kumar, M. Chakraborty, V. Subramanya Sarma, B. S Murty, Tensile and wear behaviour of *in-situ* Al-7Si/TiB₂ particulate composites, *Wear*, 2008, 265, 134-142.
29. Y. Wang, W. M. Rainforth, H. Jones, M. Lieblich, Dry wear behaviour and its relations to microstructure of novel 6092 aluminum alloy- Ni₃Al powder metallurgy composite, *Wear*, 2001, 251, 1421-1432.
30. C. E. da Costa, W. C. Zapata, F. Velasco, J. M. Ruiz- Prieto, J. M Torralba, Wear behaviour of aluminum reinforced with nickel aluminide MMCs, *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 92-93, 66-70.

31. R. Taghiabadi, H. M. Ghasemi, S. G. Shabestari, Effect of iron-rich intermetallics on the sliding wear behaviour of Al-Si alloys, *Materials Science and Engineering A*, 2008, 490, 162-170.
32. V. Abouei, S. G. Shabestari, H. Saghafian, Dry sliding wear behaviour of hypereutectic Al-Si piston alloys containing iron-rich intermetallics, *Materials Characterization*, 2010, 61, 1089-1096.
33. D. Roy, B. Basu, A. B. Mallick, Tribological properties of Ti-aluminide reinforced Al-based in situ metal matrix composite, *Intermetallics*, 2005, 13, 733-740.
34. D. Roy, S. S. Singh, B. Basu, W. Lojkowski, R. Mitra, I. Manna, Studies on wear behavior of nano-intermetallic reinforced Al-based amorphous/nanocrystalline matrix in situ composite, *Wear*, 2009, 266, 1113-1118.
35. D. Roy, B. Basu, A. B. Mallick, B. V. Manij Kumar, S. Ghosh, Understanding the unlubricated friction and wear behavior of Fe-aluminide reinforced Al-based in-situ metal-matrix composite, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37, 1464-1472.
36. J. M. Wu, Z. Z. Li, Contributions of the particulate reinforcement to dry sliding wear resistance of rapidly solidified Al-Ti alloys, *Wear*, 2000, 244, 147-153.
37. Y. Sun, Wear behaviours of AA 6063 aluminum alloys reinforced with in situ Al₃Ti particles, *Tribology Transactions*, 2012, 55, 224-229.
38. J. C. Walker, W. M. Rainforth, H. Jones, Lubricated sliding wear behaviour of aluminum alloy composites, *Wear*, 2005, 259, 577-589.
39. M. Lieblisch, J. Corrochano, J. Ibanez, V. Vadillo, J. C. Walker, W. M. Rainforth, Subsurface modifications in powder metallurgy aluminum alloy composites reinforced with intermetallic MoSi₂ particles under dry sliding wear, *Wear*, 2014, 309, 126-133.
40. M. J. Ghazali, W. M. Rainforth, H. Jones, The wear of wrought aluminum alloys under dry sliding conditions, *Tribology International*, 2007, 40, 160-169.
41. A. Lekatou, A. E. Karantzalis, A. Evangelou, V. Gousia, G. Kaptay, Z. Gacsi, P. Baumli, A. Simon, Aluminum reinforced by TiC and WC nanoparticles (ex-situ) and aluminum particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behaviour, *Materials and Design*, 2015, 65, 1121-1135.
42. V. Gousia, A. Tsioukis, A. Lekatou, A. E. Karantzalis, Al-MoSi₂ composite materials: Analysis of microstructure, sliding wear, solid particle erosion and aqueous corrosion, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25, 3107-3120.
43. S. Mohan, S. Srivastana, Surface behaviour of as-Cast Al-Fe intermetallic composites, *Tribology Letters*, 2006, 22, 45-51.

44. H. Zhu, C. Jar, J. Song, J. Zhao, J. Li, Z. Xie, High temperature dry sliding friction and wear behavior of aluminum matrix composites ($\text{Al}_3\text{Zr} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)/Al, *Tribology International*, 2012, 48, 78-86.
45. S. Zhang, Y. Zhao, G. Chen, X. Cheng, Microstructures and dry sliding wear properties of in situ ($\text{Al}_3\text{Zr} + \text{ZrB}_2$)/ Al composites, *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 184, 201-208.
46. Y. Zhao, S. Zhang, G. Chen, X. Cheng, Effect of molten temperature on the morphologies of in situ Al_3Zr and ZrB_2 particles and wear properties of ($\text{Al}_3\text{Zr} + \text{ZrB}_2$)/ Al composites, *Materials Science and Engineering A*, 2007, 457, 156-161.
47. G. Naveen Kumar, R. Narayanasamy, S. Natarajan, S. P. Kumaresh Babu, K. Sivaprasad, S. Sivasankaran, Dry sliding wear behaviour of AA 6351- ZrB_2 in situ composite at room temperature, *Materials and Design*, 2010, 31, 1526-1532.
48. H. B. M. Rajan, S. Ramabalan, I. Dinaharan, S. J. Vijay, Effect of TiB_2 content and temperature on sliding wear behaviour of AA7075/ TiB_2 in situ aluminum cast composites, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2014, 14, 72-79.
49. K. Niranjan, P. R. Lakshminarayanan, Dry sliding wear behaviour of in-situ Al- TiB_2 composites, *Materials and Design*, 2013, 47, 167-173.
50. K. L. Tee, L. Lu, M. O. Lai, Wear performance of in-situ Al- TiB_2 composite, *Wear*, 2000, 240, 59-64.
51. S. Kumar, V. Subramanya Sarma, B. S. Murty, Effect of temperature on the wear behaviour of Al-7Si- TiB_2 in-situ composites, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40, 223-231.
52. C. Mallikarjuna, S. M. Shashidhara, U. S. Mallick, K. I. Parashivamurthy, Grain refinement and wear properties evaluation of aluminum alloy 2014 matrix- TiB_2 in-situ composites, *Materials and Design*, 2011, 32, 3554-3559.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παρασκευή των χυτών κραμάτων Al-Co χρησιμοποιήθηκαν σαν πρώτες ύλες πάνελ εμπορικά καθαρού αλουμινίου (Al1050), καθώς και κόνεις κοβαλτίου μεγέθους -400 mesh (μέγεθος κόνων μικρότερο των 37 μm), καθαρότητας 99,5% της Alfa Aesar. Για την παρασκευή των κραμάτων με κωνομεταλλουργία και με τήξη τόξου, χρησιμοποιήθηκαν κόνεις αλουμινίου μεγέθους -350 mesh (μέγεθος κόνων μικρότερο των 44 μm), με καθαρότητα 99.5% και κόνεις κοβαλτίου μεγέθους -400 mesh (μέγεθος κόνων μικρότερο των 37 μm), καθαρότητας 99.5%. Αξίζει να σημειωθεί, ότι επελέγησαν κόνεις με παραπλήσιο μέγεθος σωματιδίων, για τη βέλτιστη ομοιογένεια κατά την τήξη, μιας και προκαταρκτικά πειράματα με τη χρήση κόνων με μεγάλες διαφορές μεγέθους σωματιδίων οδήγησαν σε ανισοκατανομή των στοιχείων.

Παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της χύτευσης, της τήξης τόξου και της κωνομεταλλουργίας, εμπορικά καθαρό αλουμίνιο (99,5% καθαρότητα), με τη χρήση πρώτων υλών ελάσματος Al1050 (χυτό) και κόνων αλουμινίου μεγέθους -350 mesh (τήξη τόξου, κωνομεταλλουργία). Αξίζει να αναφερθεί, ότι έλασμα αλουμινίου εμπορικής καθαρότητας παρελήφθη έτοιμο από τη βιομηχανία. Επιπρόσθετα, για τις μετρήσεις διάβρωσης, χρησιμοποιήθηκε ανοξειδωτος χάλυβας 316L, καθαρό ηλεκτρολυτικό κοβάλτιο και καθαρό τιτάνιο grade 2, που παρελήφθησαν έτοιμα. Για τις μετρήσεις φθοράς ολίσθησης, χρησιμοποιήθηκαν τα χυτά κράματα αλουμινίου A356, Al6060, Al7075, Al7075-T6, Al2024-T3.

4.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

4.2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΧΥΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

Με την τεχνική της χύτευσης, παρασκευάστηκε το κράμα Al-7 %κ.β. Co. Η χύτευση έλαβε χώρα στο φούρνο τήξης, ιδιοκατασκευή του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 4.1**). Χρησιμοποιήθηκαν 186 g από πάνελ αλουμινίου 1050 (εμπορικά καθαρό αλουμίνιο), 14 g κοβαλτίου -400 mesh και 15 g άλατος τύπου KBF_4 . Αξίζει να σημειωθεί, ότι η χρήση αλάτων έγινε για τη βέλτιστη διαβροχή του παραχθέντος κράματος και για την αφαίρεση των οξειδίων. Αρχικά ο φούρνος θερμάνθηκε στους 823 °C ενώ τοποθετήθηκε εντός του χωνευτήρι παρασκευασμένο από γραφίτη και σκεπάστηκε με υαλοβάμβακα, ώστε να διατηρηθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Όταν ο φούρνος έφτασε στους 823 °C, τοποθετήθηκαν τα πάνελ αλουμινίου στο χωνευτήρι όπου και τήχθηκαν. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν οι κόνεις κοβαλτίου, καθώς και τα άλατα υπό το καθεστώς συνεχούς ανάδευσης. Έπειτα, αφαιρέθηκαν τα οξείδια από την επιφάνεια του δείγματος και ακολούθησε η χύτευση σε χαλύβδινο καλούπι. Τέλος, αφού το παραχθέν κράμα στερεοποιήθηκε, έλαβε χώρα η κοπή του με τροχό ώστε να είναι εύκολη η περαιτέρω επεξεργασία του.



Εικόνα 4.1: Ο φούρνος στον οποίο έλαβε χώρα η παρασκευή των χυτών κραμάτων.

4.2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

Στη σύγχρονη εποχή, είναι σημαντική η παραγωγή μεταλλικών υλικών με υψηλή καθαρότητα, χαμηλά ποσοστά ανεπιθύμητων προσμίξεων, ελεγχόμενη μικροδομή και υψηλή ομοιογένεια. Πέραν της τήρησης των προδιαγραφών αυτών, θα πρέπει η τεχνική παρασκευής να είναι οικονομικά ανταγωνιστική και βιώσιμη. Η παρασκευή μεταλλικών υλικών με τήξη τόξου εν κενώ (VAM), έχει βρει εφαρμογή στη βιομηχανία, καθώς καλύπτει τα κριτήρια αυτά. Η VAM είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως και περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός τόξου ανάμεσα σε ένα μεγάλο ηλεκτρόδιο που έχει παρασκευαστεί με χύτευση, και ένα υδρόψυκτο καλούπι. Το καταναλισκόμενο ηλεκτρόδιο βρίσκεται πάνω από το καλούπι και δρα σαν κάθοδος. Η θέρμανση μέσω του σχηματιζόμενου τόξου, οδηγεί σε μεταφορά υλικού στο καλούπι με βραδύ ρυθμό, βελτιώνοντας έτσι τη δομή και την ομοιογένεια του υλικού. Το περιβάλλον κενού συντελεί στην απομάκρυνση αερίων και τη μείωση της επιμόλυνσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η VAM είναι μια ανταγωνιστική διεργασία παρασκευής έναντι της τήξης με ακτίνα ηλεκτρονίων (EBM) και της ηλεκτρικής τήξης (ESM).

Η τεχνική της επανάτηξης τόξου υπό κενό (VAR), είναι μια διεργασία εκλέπτυνσης, που συντελεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού. Με την τεχνική VAR, ένα μέταλλο που έχει προεπεξεργαστεί, επανατήκεται υπό κενό, έτσι ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα του υλικού. Η επανάτηξη με την τεχνική VAR, χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της καθαρότητας και της μικροδομής, κάτι που δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί με τη συμβατική τήξη. Η τεχνική VAR είναι η πρώτη τεχνική επανάτηξης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υπερκραμάτων. Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της τεχνικής VAR είναι ότι λαμβάνει χώρα συνεχής τήξη του καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου. Με τη VAR, το τόξο θερμαίνει το κάτω μέρος του καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά το σχηματισμό του τόξου, είναι πάνω από το σημείο βρασμού των ανεπιθύμητων στοιχείων, και έτσι συντελεί στην απαέρωση. Κατά την επιλεκτική θέρμανση του άκρου του καταναλισκόμενου ηλεκτροδίου, σχηματίζονται σταγόνες τήγματος του μετάλλου, που υπό την επίδραση της βαρύτητας, πέφτουν στο υδρόψυκτο καλούπι, όπου και στερεοποιούνται.

Κατά την τήξη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (10^5 Pa), το μέταλλο είναι εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα. Οι αντιδράσεις του οξυγόνου, του αζώτου, του υδρογόνου με το τήγμα, δεν μπορούν να αποφευχθούν και οδηγούν στον εμπλουτισμό του μετάλλου με αυτά τα στοιχεία. Ο εμπλουτισμός του τήγματος σε οξυγόνο, αυξάνει την περιεκτικότητα του μετάλλου σε οξειδία, μειώνοντας έτσι την καθαρότητά του. Η υψηλή περιεκτικότητα του μετάλλου σε άζωτο είναι ανεπιθύμητη. Αξίζει να τονιστεί ότι η υψηλή περιεκτικότητα που παραγόμενου μετάλλου σε υδρογόνο, προκαλεί ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου. Η τήξη του μετάλλου υπό συνθήκες κενού, μειώνει αυτές τις ανεπιθύμητες προσμίξεις σε μεγάλο βαθμό. Τα κύρια χαρακτηριστικά της τεχνικής παρασκευής VAR είναι: α) η αφαίρεση των αερίων που έχουν διαλυθεί εντός του

τήγματος όπως το άζωτο και το υδρογόνο, β) η μείωση του ποσοστού των ανεπιθύμητων στοιχείων με την υψηλή πίεση των υδρατμών που δημιουργούνται, γ) η μείωση της περιεκτικότητας του παραγομένου υλικού σε οξειδία, δ) η κατευθυνόμενη στερεοποίηση που χαρακτηρίζει τη δομή από τη βάση έως την κορυφή του παραγομένου υλικού, με αποτέλεσμα την εξάλειψη του μακροδιαφορισμού, και τη μείωση του μικροδιαφορισμού [1].

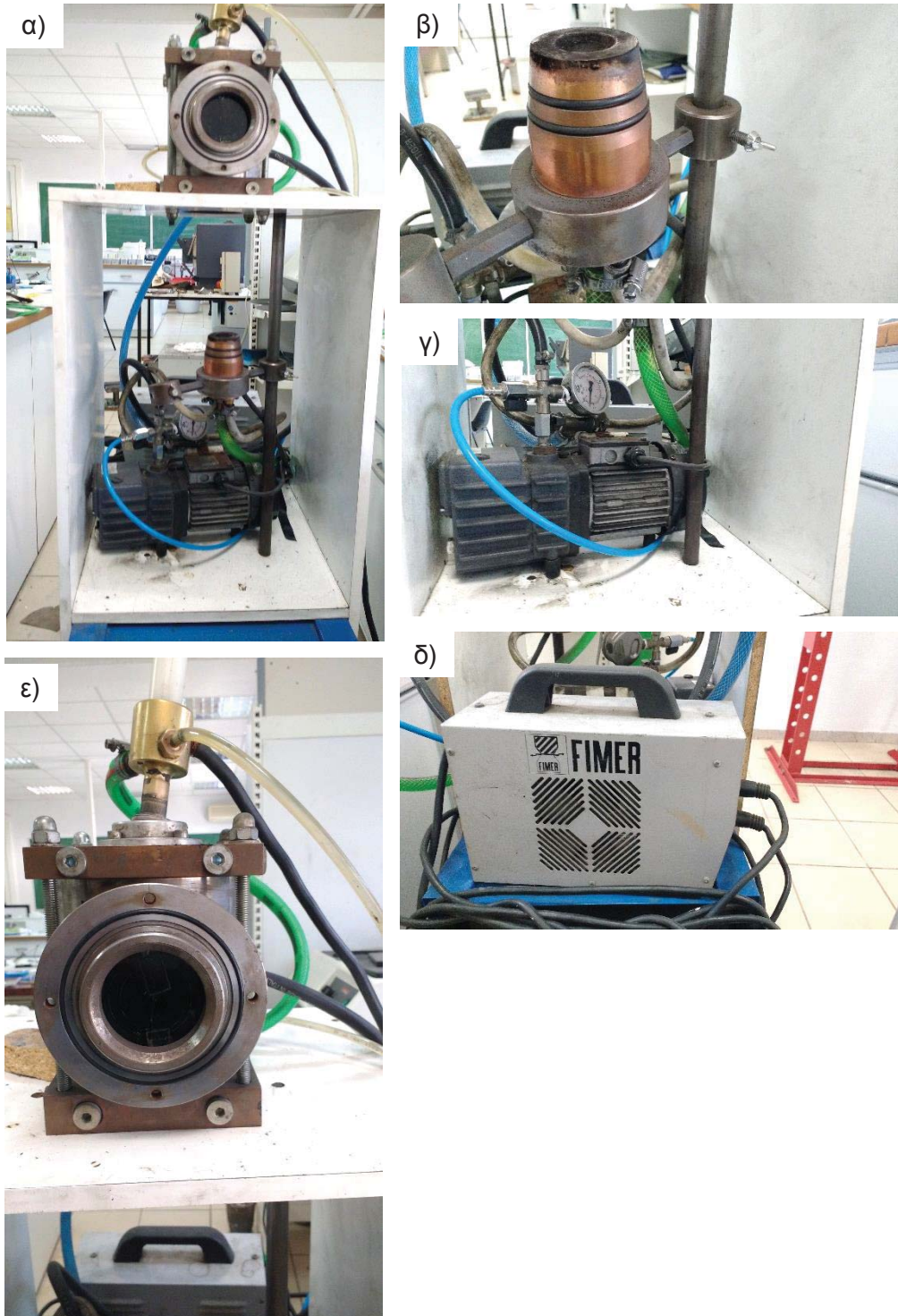
Η τεχνική VAM έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή κραμάτων Al-Co [2-4], NiTi [5], Nb-W-Si-B [6], MnBi [7], Nb-W-Si [8]. Επιπρόσθετα, έχουν παρασκευαστεί με επιτυχία με τη χρήση της VAM, σύνθετα υλικά Co-TiC [9], Ni-Al-TiC [10], Fe-Al-TiC [11].

Με την τεχνική της τήξης τόξου παρασκευάστηκαν κράματα Al-Co διαφόρων συστάσεων. Οι συστάσεις των κραμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν: Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15% κ.β. Co, Al-20% κ.β. Co. Ο περιορισμός της μέγιστης περιεκτικότητας κοβαλτίου στο 20% κ.β., έγινε λαμβάνοντας υπ' όψιν την επιθυμία να μελετηθεί στο σύστημα Al-Al₉Co₂ χωρίς το σχηματισμό άλλων ενδομεταλλικών ενώσεων, καθώς και η ανάγκη το κράμα να περιέχει σημαντικά ποσοστά αλουμινίου ώστε να συγκρατεί την ψαθυρή ενδομεταλλική ένωση. Η ανάμιξη των κόνεων έγινε χειροκίνητα ενώ στο τέλος ακολούθησε η συμπύεσή τους με σκοπό την καλύτερη δυνατότητα χειρισμού των υπό παρασκευή δειγμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μάζα κάθε δείγματος πριν από την τήξη ήταν ίση με 4 g.

Η παρασκευή των δειγμάτων έλαβε χώρα σε φούρνο τήξης τόξου που αποτελεί ιδιοκατασκευή του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Ο φούρνος αποτελείται από το θάλαμο, όπου λαμβάνει χώρα η τήξη, τη γεννήτρια συνεχούς ρεύματος που δημιουργεί το τόξο, το δειγματοφορέα, την αντλία κενού, καθώς και ένα δίκτυο σωληνώσεων μεταφοράς ύδατος, για την ψύξη της βάσης του χάλκινου δειγματοφορέα καθώς και του θαλάμου τήξης (**Εικόνα 4.2**). Το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται αποτελείται από βολφράμιο. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στο θάλαμο τήξης, γίνεται η χρήση ειδικού γράσου κενού στα σημεία επαφής, ώστε να επιτυγχάνονται πραγματικές συνθήκες κενού.

Κατά την παρασκευή των δειγμάτων, το δείγμα τοποθετούνταν στο χάλκινο δειγματοφορέα και «κούμπωνε» μέσα στο θάλαμο τήξης, ενώ μεγάλη προσοχή δινόταν στο να μην υπάρχουν απώλειες που θα δημιουργούσαν προβλήματα στο να δημιουργηθεί κενό. Στη συνέχεια, με τη χρήση αντλίας κενού, ο θάλαμος τήξης βρισκόταν σε περιβάλλον κενού $\sim 10^{-2}$ atm, ενώ ακολουθούσε η παροχή αργού εντός του θαλάμου. Το τόξο που δημιουργούνταν ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο βολφραμίου και το δειγματοφορέα, έφτανε σε θερμοκρασία περίπου τους 2200- 2500 °C, ενώ η ένταση του συνεχούς ρεύματος ήταν ίση με 120 A. Αξίζει να σημειωθεί ότι έλαβαν χώρα συνολικά τρεις τήξεις σε κάθε δείγμα, με σκοπό τη βελτίωση της ομοιογένειας της μικροδομής των κραμάτων. Στο τέλος, τα δείγματα αφήνονταν να ψυχθούν για περίπου ένα λεπτό εντός του θαλάμου τήξης, ενώ ακολουθούσε

ήρεμη ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στο περιβάλλον του εργαστηρίου. Μετά την παρασκευή τους, τα δείγματα είχαν μνησκοειδή μορφή, με διάμετρο περίπου ίση με 17-20 mm και ύψος 8-10 mm.

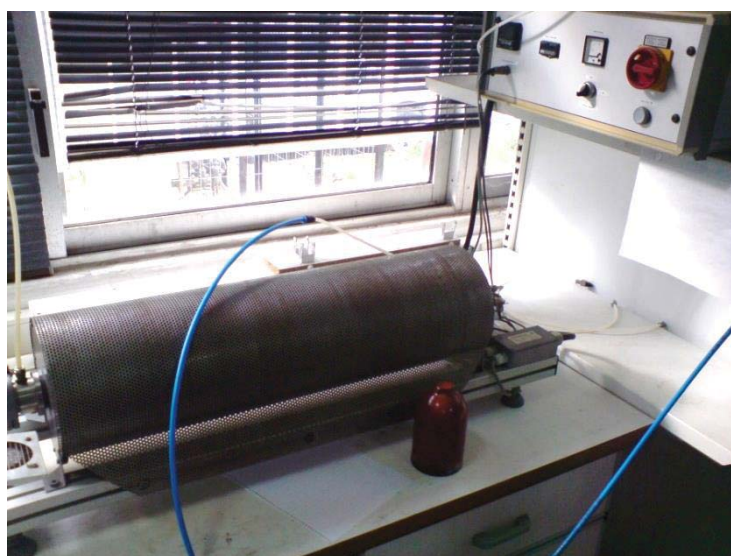


Εικόνα 4.2: α) ο φούρνος τήξης τόξου στον οποίο έλαβε χώρα η παρασκευή των δειγμάτων. Διακρίνονται: β) ο υδρόψυκτος χάλκινος δειγματοφορέας, γ) η αντλία κενού, δ) η γεννήτρια παραγωγής συνεχούς ρεύματος ε) ο θάλαμος τήξης.
(Ο φούρνος αποτελεί κατά βάση ευρεσιτεχνία του Επ. Καθηγητή Σοφοκλή Μακρίδη)

4.2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕ ΚΟΝΕΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Με τη μέθοδο της κονομεταλλουργίας παρασκευάστηκε το κράμα Al-7% κ.β. Co, με τη χρήση κόνεων αλουμινίου -325 mesh καθαρότητας 99,5% και κόνεων κοβαλτίου -400 mesh καθαρότητας 99,5%. Αρχικά έλαβε χώρα ανάμιξη των κόνεων για πέντε λεπτά, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε συμπίεση του δείγματος σε υδραυλική πρέσα για 5 λεπτά υπό την επίδραση πίεσης 300 bar (30 MPa). Το συσσωμάτωμα που δημιουργήθηκε είχε ικανοποιητική πυκνότητα και ήταν κατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία.

Η πυροσυσσωμάτωση έλαβε χώρα σε σωληνωτό φούρνο τύπου Lora 1800-32-800-1 (Εικόνα 4.3). Σε όλη τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης, τα δοκίμια βρίσκονταν σε αδρανές περιβάλλον αργού. Οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης ήταν οι βέλτιστες και καθορίστηκαν μετά από συνεχείς πειραματισμούς στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, στα στάδια της διεργασίας, καθώς και το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Έτσι, κατά την πυροσυσσωμάτωση, τα δοκίμια αρχικά θερμάνθηκαν στους 300 °C όπου και παρέμειναν για 30 min, ενώ στη συνέχεια θερμάνθηκαν στους 500 °C για 4 h. Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν ίσος με 4 °C/ min, ενώ μετά το πέρας της διεργασίας τα δοκίμια αφέθηκαν να ψυχθούν εντός του φούρνου υπό τη συνεχή παροχή αργού.



Εικόνα 4.3: Ο σωληνωτός φούρνος Lora στον οποίο έλαβε χώρα η πυροσυσσωμάτωση σε αδρανές περιβάλλον.

4.3 ΜΕΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Η μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων έχει σα σκοπό την κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειας των δοκιμίων ώστε να παρατηρηθεί η μικροδομή των παρασκευασθέντων κραμάτων. Τα στάδια της μεταλλογραφικής προετοιμασίας είναι κατά σειρά η κοπή, ο εγκιβωτισμός, η λείανση, η στίλβωση και η χημική προσβολή.

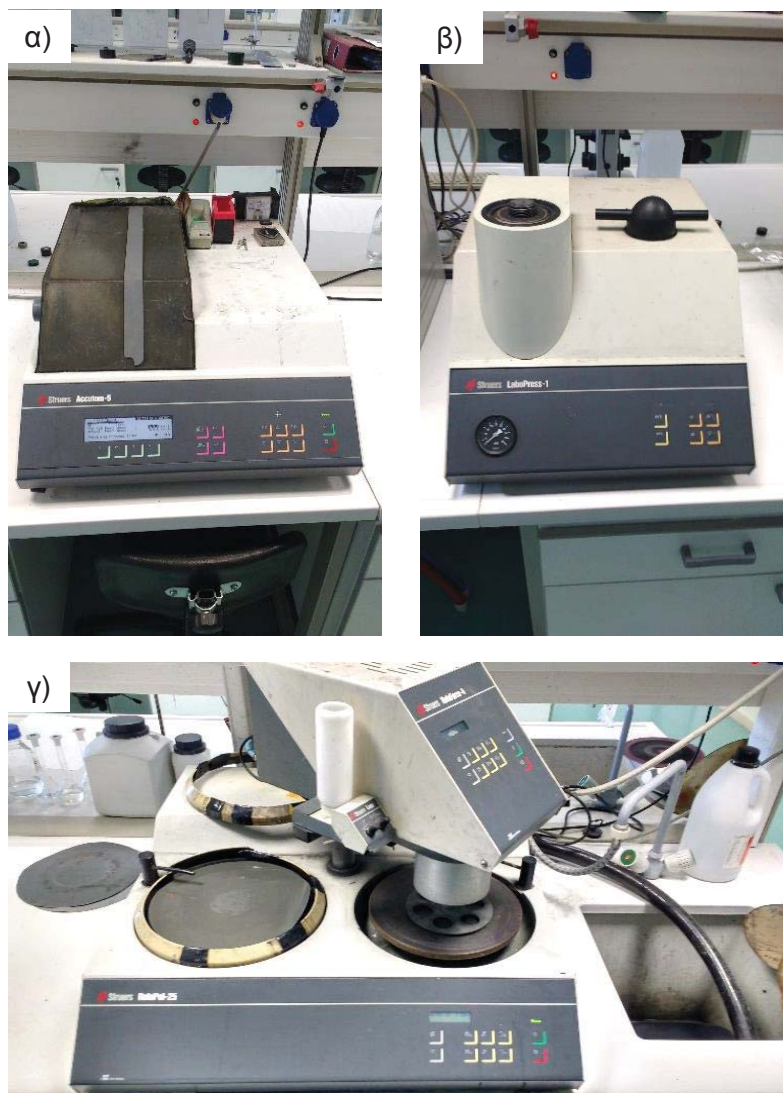
Η κοπή των δοκιμίων έλαβε χώρα με τη χρήση της συσκευής Accutom-5 της Struers (**Εικόνα 4.4α**). Τα δείγματα που επιλέχθηκαν να κοπούν, δεν εμφάνιζαν υψηλό πορώδες, ενώ η κοπή έγινε υπό τη συνεχή παροχή νερού (υγρή κοπή), με την ταχύτητα κοπής να ισούται με 0,25 mm/sec. Κατά το στάδιο του εγκιβωτισμού τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν σε φαινολική ρητίνη, ώστε να «προστατευθούν» και να είναι πιο εύκολη η περαιτέρω επεξεργασία τους. Ο εγκιβωτισμός έγινε με τη βοήθεια της συσκευής θερμού εγκιβωτισμού Struers Labopress-1 (**Εικόνα 4.4β**), ενώ η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Multifast της εταιρίας Struers. Τα δοκίμια προς εγκιβωτισμό αφού τοποθετήθηκε η ρητίνη στο θάλαμο, θερμανθήκαν στους 180 °C για δέκα λεπτά με την ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης ίσης με 20 kN. Κατά το στάδιο της λείανσης απομακρύνονται οι ατέλειες από την επιφάνεια του δοκιμίου. Η λείανση έγινε στη συσκευή Struers Rotorol-25 (**Εικόνα 4.4γ**). Η συσκευή ρυθμίστηκε ώστε ο δίσκος της να περιστρέφεται με ταχύτητα 300 στροφές το λεπτό, ενώ η δύναμη που ασκούνταν στο δοκίμιο ήταν περίπου ίση με 10 N (**Πίνακας 4.1**). Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αδιάβροχα και είχαν ως λειαντικό μέσο καρβίδια του πυριτίου. Κατά το στάδιο της στίλβωσης απομακρύνονται οι «γρατζουνιές» και οι ρωγμές από την επιφάνεια του δοκιμίου ώστε να είναι δυνατή η παρατήρηση της μικροδομής του δοκιμίου. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Struers Rotorol-25 (**Εικόνα 4.4γ**) με την χρήση τριών διαφορετικών πανιών στίλβωσης (**Πίνακας 4.2**). Θα πρέπει να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας έγινε χρήση του λιπαντικού υγρού Lupe DP-Lubricant Blue Struers καθώς και σπρέι με κόκκους διαμαντιών της Presi με μέγεθος σωματιδίων 1, 3 και 6 μm αντίστοιχα.

Πίνακας 4.1: Ο παράμετροι λείανσης βάσει των οποίων έλαβε χώρα η λείανση των δοκιμίων.

Λειαντικά χαρτιά (κόκκοι/τετρ.ίντσα)	ΛΕΙΑΝΣΗ	
	Δύναμη (N)	Χρόνος διάρκειας (s)
320	10	120
500	10	180
800	10	180
1200	10	300

Πίνακας 4.2: Ο παράμετροι στίλβωσης βάσει των οποίων έλαβε χώρα η στίλβωση των δοκιμίων.

Πανιά στίλβωσης	ΣΤΙΛΒΩΣΗ		Μέγεθος κόκκων διαμαντιού (μm)
	Δύναμη (N)	Χρόνος διάρκειας (s)	
Dur	10	240	6
Dac	10	240	3
Nap	10	240	1



Εικόνα 4.4: Οργανολογία μεταλλογραφικής προετοιμασίας:
 α) συσκευή υγρής κοπής Accutom-5 της Struers,
 β) συσκευή θερμού εγκιβωτισμού Struers Laborpress-2,
 γ) συσκευή λείανσης και στίλβωσης Struers Rotorol-2
 (Εργ. Φυσικοχημείας, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων).

4.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction) είναι μια διαδικασία εκπομπής (ανάκλασης) ακτίνων-Χ, κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασης ύλης και ακτινοβολίας. Η πειραματική διάταξη XRD αποτελείται από: α) πηγή ακτίνων-Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος β) ανιχνευτή ακτίνων-Χ γ) γωνιόμετρο. Καταγράφεται η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ και από την εξίσωση Bragg, υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές διαπλεγματικές αποστάσεις d για τα διάφορα επίπεδα (hkl).

Η μελέτη υλικών με περίθλαση ακτίνων-Χ είναι η βασικότερη τεχνική ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής και χαρακτηρισμού υλικών, τόσο σε ερευνητικές εφαρμογές όσο και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων αλλά και η ανίχνευση του κρυσταλλογραφικού ιστού είναι μερικές από τις βασικότερες εφαρμογές της περίθλασης ακτίνων-Χ. Επίσης, η περίθλαση ακτίνων-Χ επιτρέπει τον προσδιορισμό παραμενουσών τάσεων στα υλικά.

Η μελέτη των κραμάτων Al-Co με περίθλαση ακτίνων-Χ έγινε στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (οριζόντιο δίκτυο οργάνων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων). Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε (**Εικόνα 4.5**) ήταν τύπου Bruker D-8 Advance με λυχνία CuK α μήκους κύματος $\lambda=14,8$ nm και εύρος 2θ από 0° έως 160° .



Εικόνα 4.5: Περιθλασίμετρο Bruker D8 στο οποίο έλαβαν χώρα οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ (οριζόντιο δίκτυο οργάνων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων).

4.5 ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΜΕ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Η οπτική μικροσκοπία είναι μια πολύ σημαντική μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών, που αποτελεί το βασικό αντικείμενο της μεταλλογραφίας. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συνήθως λευκό φως, ενώ η διακριτική ικανότητα είναι περίπου 200 nm (μεγεθυντική ικανότητα: X1000) και το βάθος πεδίου είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους. Προκειμένου η εμφάνιση της μικροδομής να γίνει πιο σαφής, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές απεικόνισης ή φωτισμού, όπως ο κάθετος φωτισμός, ο πλάγιος φωτισμός, το σκοτεινό πεδίο, το πολωμένο φως.

Το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε για την παρατήρηση της μικροδομής των παραχθέντων κραμάτων ήταν τύπου Leica DM-4000 (**Εικόνα 4.6**) με μέγιστη μεγεθυντική ικανότητα X1000. Οι δυνατότητες μεγέθυνσης του μικροσκοπίου ήταν X50, X100, X200, X500, X1000 ενώ το μικροσκόπιο ήταν συνδεδεμένο με υπολογιστή, που είχε εγκατεστημένο κατάλληλο λογισμικό της Leica. Κάθε φορά πριν από τη χρήση του μικροσκοπίου, γινόταν εξισορρόπηση του λευκού από το λογισμικό που είχε εγκατασταθεί στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, για την καλύτερη δυνατή λήψη εικόνων από το μικροσκόπιο.



Εικόνα 4.6: Οπτικό μικροσκόπιο Leica DM-4000 διασυνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

4.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια, τα οποία σκεδάζονται ή εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος. Η τεχνική αυτή δημιουργεί «βάθος» στην εστίαση και επειδή η σκέδαση των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσκρουσης, η τελική εικόνα έχει τρισδιάστατη απεικόνιση. Το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου εκτείνεται σε ένα μεγάλο εύρος, από τη βιομετρική έρευνα, έως τη μελέτη των υλικών.

Η μελέτη των δειγμάτων έλαβε χώρα στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τύπου Jeol JSM 6510 LV SEM (**Εικόνα 4.7**). Αξίζει να σημειωθεί ότι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ήταν συνδεδεμένο με σύστημα στοιχειακής μικρο-ανάλυσης διερχόμενης ενέργειας ακτίνων-X, τύπου EDX (Oxford Instruments).

Το πορώδες των παρασκευασθέντων κραμάτων, υπολογίστηκε με το πρόγραμμα Image-J, από φωτογραφίες που ελήφθησαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Σε κάθε σύσταση, υπολογίστηκε το πορώδες από 5 εικόνες μεγέθυνσης X100 και 5 εικόνες μεγέθυνσης X500.



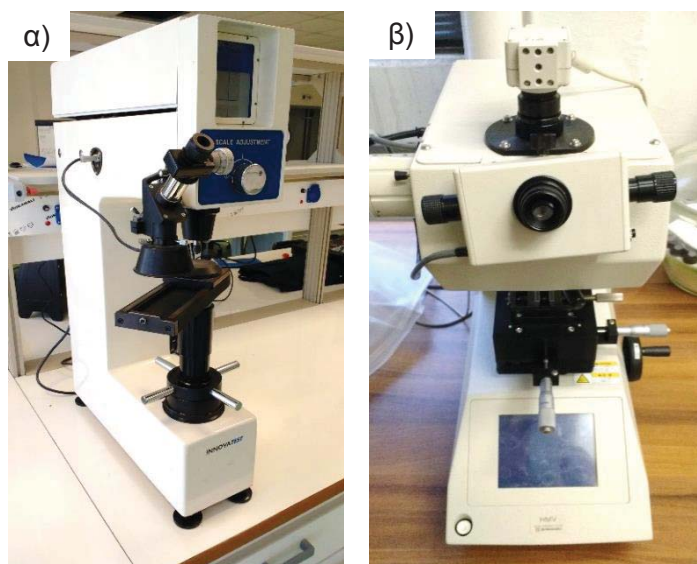
Εικόνα 4.7: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol JSM 6510 με σύστημα στοιχειακής μικρο-ανάλυσης ακτίνων-X (οριζόντιο δίκτυο οργάνων, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων).

4.7 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑΣ

Σκληρότητα ενός υλικού είναι η αντίσταση που εμφανίζει ένα υλικό στη διείδυση ενός ξένου σώματος, που πιέζεται στην επιφάνεια του υλικού με κάποια συγκεκριμένη δύναμη, για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Η σκληρότητα των παρασκευασθέντων κραμάτων αλουμινίου- κοβαλτίου αξιολογήθηκε με σκληρόμετρο τύπου Inovatest IN-700M (**Εικόνα 4.8α**). Οι μετρήσεις σκληρότητας έλαβαν χώρα στην τομή των παρασκευασθέντων δειγμάτων, που είχε υποστεί λείανση και στίλβωση. Σε κάθε διαφορετική σύσταση, έγιναν 10 συνολικά μετρήσεις σε δυο διαφορετικά δείγματα. Για λόγους σύγκρισης, ανάλογες μετρήσεις έγιναν και σε εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου καθώς και σε χυτό εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και έλασμα.

Η μικροσκληρότητα των κραμάτων αλουμινίου- κοβαλτίου αξιολογήθηκε με τη χρήση μικροσκληρόμετρου τύπου Shimadzu HV- tester (**Εικόνα 4.8β**). Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας έλαβαν χώρα στην τομή των παρασκευασθέντων δειγμάτων, που είχε υποστεί λείανση και στίλβωση. Έγιναν συνολικά 10 μετρήσεις σε δυο διαφορετικά δοκίμια για κάθε σύσταση. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις μικροσκληρότητας επικεντρώθηκαν στη μήτρα αλουμινίου, για να εξακριβωθεί η επίδραση του διαλυμένου κοβαλτίου εντός της μήτρας στις τιμές της μικροσκληρότητας.



Εικόνα 4.8: Οργανολογία στην οποία έλαβαν χώρα οι μετρήσεις σκληρότητας και μικροσκληρότητας: α) σκληρόμετρο Inovatest IN-700M, β) μικροσκληρόμετρο Shimadzu HV.

4.8 ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ

ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ- ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των μορφών της διάβρωσης: Ένας τρόπος ταξινόμησης, λαμβάνει υπόψη τους μηχανισμούς διάβρωσης. Στη γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση, λαμβάνει χώρα προσβολή ολόκληρης της επιφάνειας του μετάλλου, ή μεγάλου τμήματός της. Χαρακτηρίζεται από ομοιόμορφη μείωση του πάχους του αρχικού μετάλλου. Η γενική διάβρωση χωρίζεται σε ατμοσφαιρική διάβρωση, γαλβανική διάβρωση ή διάβρωση μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, διάβρωση διαφυγόντος ρεύματος και γενική βιολογική ή βακτηριακή διάβρωση. Η ατμοσφαιρική διάβρωση συνίσταται στη βαθμιαία προσβολή υλικού, λόγω επίδρασης των ουσιών της ατμοσφαιράς, όπως O_2 , CO_2 , $H_2O(g)$, ενώσεις θείου. Στη γαλβανική διάβρωση, λαμβάνει χώρα επιταχυνόμενη διάβρωση μετάλλου, λόγω ηλεκτρικής επαφής με ένα ευγενέστερο μέταλλο, ή μη μεταλλικό αγωγό μέσα σε έναν ηλεκτρολύτη. Στη διάβρωση διαφυγόντος ρεύματος, διαβρώνονται μέταλλα που βρίσκονται στο υπέδαφος ή σε νερό, λόγω διαφυγής συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος από ηλεκτρικό εξοπλισμό που βρίσκεται σε επαφή με το έδαφος, ή το νερό. Όσον αφορά τη βιολογική ή βακτηριακή διάβρωση, η διάβρωση λαμβάνει χώρα λόγω της μεταβολικής και καταλυτικής δράσης βακτηριδίων [12].

Η διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών συχνότερα εμφανίζεται ως γενική διάβρωση, αν και μπορεί να εκδηλωθεί με διάφορες μορφές, όπως εργοδιάβρωση, διάβρωση οπών, σπηλαιώδη διάβρωση, αποκραμάτωση. Η διάβρωση υψηλών θερμοκρασιών, χωρίζεται σε διάβρωση σε τήγματα αλάτων, διάβρωση σε τήγματα μετάλλων, οξειδωση, θείωση, καταστροφική ενανθράκωση, διάβρωση παρουσία αλογόνων, διάβρωση παρουσία αζώτου. Στη διάβρωση σε τήγματα αλάτων λαμβάνει χώρα διάλυση μετάλλου σε τήγματα αλάτων ή συνήθως στα ιόντα του όπου ηλεκτρολύτης είναι το τηγμένο άλας. Στη διάβρωση σε τήγματα μετάλλων, παρατηρείται μαζική η επιλεκτική διάλυση μετάλλου σε τηγμένο μέταλλο. Κατά την οξειδωση, λαμβάνει χώρα διάβρωση του μετάλλου όπου το προϊόν είναι οξείδιο, λόγω έκθεσης του μετάλλου σε αέρια που περιέχουν οξυγόνο. Το οξείδιο εμποδίζει τη συνέχεια της διάβρωσης ή επιβραδύνει το ρυθμό διάβρωσης. Στη θείωση, το μέταλλο διαβρώνεται παρουσία αερίων που περιέχουν θείο, σε συγκεκριμένες ενεργότητες θείου, όπου το προϊόν είναι σουλφίδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια ή και κάτω από την επιφάνεια του μετάλλου. Στην καταστροφική ενανθράκωση και μεταλλική κονιοποίηση, λαμβάνει χώρα διάβρωση του μετάλλου παρουσία καυσαερίων, σε συγκεκριμένες ενεργότητες άνθρακα. Το προϊόν διάβρωσης μπορεί να είναι: α) καρβίδιο στην επιφάνεια ή κάτω από την επιφάνεια του μετάλλου, β) μεταλλική κόνις, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την ενεργότητα του άνθρακα. Η ενανθράκωση συμβαίνει σε ενεργότητες του άνθρακα μικρότερες της μονάδας και σε υψηλότερες θερμοκρασίες απ'ότι η μεταλλική κονιοποίηση. Η μεταλλική κονιοποίηση

συμβαίνει σε ενεργότητες του άνθρακα μεγαλύτερες της μονάδας. Κατά τη διάβρωση παρουσία αλογόνων, η διάβρωση του μετάλλου συμβαίνει παρουσία αερίων που περιέχουν χλώριο ή φθόριο, σε συγκεκριμένες ενεργότητες. Το προϊόν που σχηματίζεται στην επιφάνεια ή κάτω από την επιφάνεια του μετάλλου, είναι χλωρίδιο ή φθορίδιο. Η διάβρωση παρουσία αζώτου, εμφανίζεται σε περιβάλλοντα αμμωνίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Σχηματίζονται νιτρίδια στο εσωτερικό των κραμάτων, προκαλώντας την ψαθυροποίησή τους [12].

Μεταλλουργική διάβρωση είναι το είδος διάβρωσης που οφείλεται σε μεταλλουργικούς παράγοντες, οι οποίοι προξενούν ανάπτυξη ηλεκτρεγερτικής δύναμης μεταξύ των περιοχών διάβρωσης και των υπολοίπων περιοχών του μετάλλου. Η μεταλλουργική διάβρωση χωρίζεται σε περικρυσταλλική διάβρωση, διάβρωση αποφλοίωσης, επιλεκτική διάβρωση ή αποκραμάτωση και διάβρωση πολυφασικού κράματος. Στην περικρυσταλλική διάβρωση, η διάβρωση λαμβάνει χώρα κατά μήκος των ορίων των κόκκων ή κατά μήκος των παράπλευρων ζωνών, στα όρια των κόκκων, κυρίως λόγω διαφορισμού σύστασης ή κατακρήμνιση φάσεων στα όρια των κόκκων. Θερμικές κατεργασίες ή στερεοποίηση μπορούν να προκαλέσουν τη διαφοροποίηση της σύστασης στα όρια πλησίον των ορίων των κόκκων. Η διάβρωση μπορεί να συμβεί και λόγω υψηλών παραμενουσών τάσεων στα όρια των κόκκων. Η διάβρωση αποφλοίωσης είναι υποπερίπτωση της περικρυσταλλικής διάβρωσης, που ξεκινά στα όρια των κόκκων της εξωτερικής επιφάνειας του μετάλλου. Τα προϊόντα διάβρωσης αναπτύσσονται στα όρια των κόκκων και εξασκούν πίεση μεταξύ στρωμάτων κόκκων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση μετάλλου με τη μορφή φλοιού. Η επιλεκτική διάβρωση ή αποκραμάτωση, συνίσταται στην επιλεκτική απομάκρυνση ενός κραματικού στοιχείου από το κράμα σε γενική ή τοπική κλίμακα. Οφείλεται στη διαφορετική ταχύτητα διάβρωσης των συστατικών του κράματος. Η διάβρωση πολυφασικού κράματος είναι γαλβανική διάβρωση, όπου τα δύο ηλεκτρόδια είναι δύο διαφορετικές φάσεις της μικροδομής του ίδιου κράματος [12].

Η τοπική διάβρωση είναι η τοπική προσβολή του υλικού, σε μια μικρή επιφάνεια, συνήθως λόγω της διαφοράς της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη σε αυτή την επιφάνεια και στο υπόλοιπο μέταλλο. Οι άνοδοι και οι κάθοδοι είναι αυστηρά καθορισμένες. Η τοπική διάβρωση περιλαμβάνει τη διάβρωση οπών, τη διάβρωση σε χαραγές ή ρωγμές, τη διάβρωση γραμμής νερού, την τοπική βιολογική ή βακτηριακή διάβρωση, την ινώδη διάβρωση και τη διάβρωση συμπύκνωσης ή σημείου δρόσου. Στη διάβρωση οπών, η διάβρωση είναι με τη μορφή κοιλοτήτων ή οπών. Η μορφή αυτή της διάβρωσης προκαλεί μεγαλύτερη βλάβη από την ομοιόμορφη διάβρωση, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε διάτρηση σε πολύ μικρό χρόνο. Κατά τη διάβρωση σε χαραγές ή ρωγμές, διαβρώνονται μικρο-περιοχές του μετάλλου όπου παρουσιάζεται συγκέντρωση στάσιμων διαλυμάτων-ηλεκτρολυτών. Μπορεί να συμβεί στην επαφή μετάλλου με μη μεταλλικό υλικό, ενώ επιταχύνεται πολύ από την παρουσία αλογονιδίων. Η διάβρωση αυτού του τύπου, εκδηλώνεται με το σχηματισμό οπών. Η διάβρωση γραμμής νερού, συμβαίνει σε μεταλλική επιφάνεια που τμήμα της βρίσκεται κάτω από τη

γραμμή του νερού. Έτσι, η επιφάνεια κάτω από τη γραμμή του νερού θα διαβρωθεί. Η τοπική βιολογική ή βακτηριακή διάβρωση, λαμβάνει χώρα λόγω της καταλυτικής δράσης βακτηριδίων σε καθοδικές αντιδράσεις, ή λόγω εξάντλησης οξυγόνου κάτω από μια αποικία μικροβίων. Όσον αφορά την ινώδη διάβρωση, παρατηρείται διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος, κάτω από λεπτές επικαλύψεις με τη μορφή ινών με τυχαία κατανομή. Η διάβρωση συμπίκνωσης ή σημείου δρόσου, λαμβάνει χώρα όταν η θερμοκρασία της μεταλλικής επιφάνειας γίνει χαμηλότερη από το σημείο δρόσου της ατμοσφαιράς στην οποία εκτίθεται [12].

Η διάβρωση με συνέργεια τάσεων έγκειται στην αστοχία υλικού λόγω της δράσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος και τάσεων. Η διάβρωση ωφελείται στην ανάπτυξη ηλεκτρεγερτικής δύναμης μεταξύ των περιοχών του μετάλλου που βρίσκονται υπό τάση, και των περιοχών του μετάλλου όπου δεν ασκούνται, ή ασκούνται λιγότερες τάσεις. Η διάβρωση με συνέργεια τάσεων, περιλαμβάνει την εργοδιάβρωση, τη διάβρωση με κόπωση και τη διάβρωση υδρογόνου. Στην εργοδιάβρωση, λαμβάνει χώρα μηχανική αστοχία υλικού λόγω ταυτόχρονης επίδρασης στατικών εφελκυστικών τάσεων και συγκεκριμένου διαβρωτικού μέσου. Συνήθως εκδηλώνεται με ρωγμές που είναι διακλαδισμένες και φαρδιές. Στη διάβρωση με κόπωση, η μηχανική αστοχία επέρχεται λόγω της ταυτόχρονης επίδρασης μεταβαλλόμενων ή επαναλαμβανόμενων τάσεων και διαβρωτικού μέσου. Εκδηλώνεται με μη διακλαδισμένες φαρδιές ρωγμές. Όσον αφορά τη διάβρωση λόγω υδρογόνου, λαμβάνει χώρα μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων έως και κατάρρευση του μετάλλου, λόγω αποκλειστικής δράσης του υδρογόνου ή συνδυασμένης δράσης υδρογόνου και τάσεων [12].

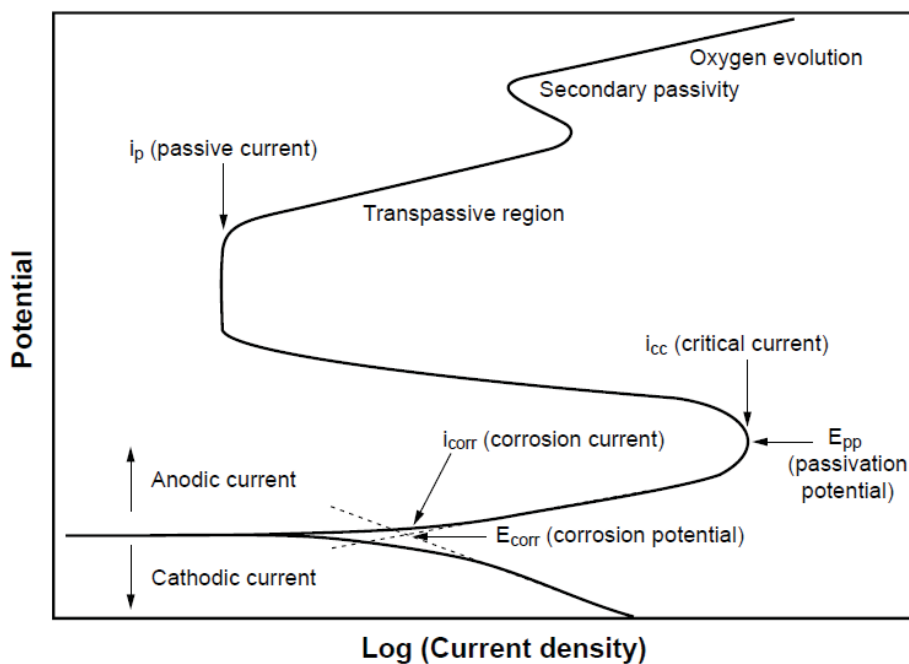
Η μηχανική διάβρωση, είναι η διάβρωση υλικού λόγω συνεργιστικής δράσης διαβρωτικού περιβάλλοντος και μηχανικού παράγοντα. Περιλαμβάνει τη μηχανική διάβρωση λόγω ροής, τη σπηλαιώδη διάβρωση και τη διάβρωση με απόξεση. Στη μηχανική διάβρωση λόγω ροής, η διάβρωση επιταχύνεται λόγω της κίνησης ενός ρευστού στην επιφάνεια του μετάλλου. Η ροή μπορεί να είναι στερεών σωματιδίων ή υγρού. Ο βαθμός διάβρωσης εξαρτάται από το βαθμό της τυρβώδους ροής. Όσον αφορά τη σπηλαιώδη διάβρωση, έχει τη μορφή πολυάριθμων μικροσκοπικών κενών, λόγω έκθεσης μέσα σε υγρό που υπόκειται σε γρήγορες και έντονες αλλαγές πίεσης. Εμφανίζεται συχνά σε αντλίες, προπέλες πλοίων. Η διάβρωση με απόξεση, εκδηλώνεται στα ανοίγματα επιφανειών σε επαφή, λόγω επαναλαμβανόμενης σχετικής ολίσθησης πολύ μικρού εύρους [12].

Οι πιο διαδεδομένες ηλεκτροχημικές μετρήσεις για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε διάβρωση μετάλλων και κραμάτων είναι η ποτενσιοδυναμική πόλωση, η ποτενσιοστατική πόλωση και η κυκλική βολταμετρία. Στις μεθόδους πόλωσης, μελετάται η μεταβολή του δυναμικού του δείγματος, και μετράται η πυκνότητα ρεύματος σε συνάρτηση του δυναμικού ή του χρόνου. Στην ανοδική πόλωση, το δυναμικό μεταβάλλεται σε υψηλότερες τιμές, καθιστώντας το μελετώμενο κράμα την άνοδο που διαβρώνεται. Στην καθοδική πόλωση, το

μελετώμενο κράμα, πολώνεται σε χαμηλότερα δυναμικά και άρα ηλεκτρόνια προστίθενται στην επιφάνειά του, που σε κάποιες περιπτώσεις προκαλείται εναπόθεση. Στην κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση, η ανοδική και η καθοδική πόλωση λαμβάνουν χώρα με κυκλικό τρόπο.

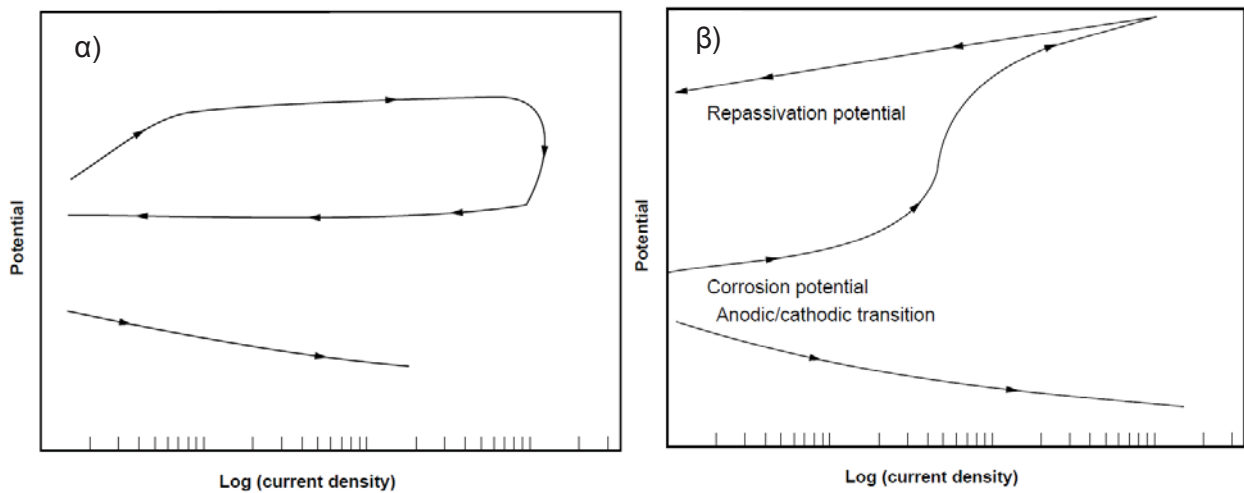
Η οργανολογία για τη διεξαγωγή πολώσεων περιλαμβάνει: α) ένα ποτενσιοστάτη που διατηρεί το δυναμικό του μελετώμενου μετάλλου κοντά στην προβλεπόμενη τιμή, β) μια συσκευή για τη μέτρηση της πυκνότητας ρεύματος, που προκαλείται από μια επιβαλλόμενη τιμή δυναμικού, γ) έναν υπολογιστή για την αποθήκευση των δεδομένων, δ) το κελί διάβρωσης. Το κελί διάβρωσης περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) που αποτελείται από το μέταλλο που πρόκειται να διαβρωθεί, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (RE), βάσει του οποίου μετράται η μεταβολή του δυναμικού.

Η ποτενσιοδυναμική πόλωση, είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος πόλωσης για την αξιολόγηση της αντίστασης σε διάβρωση μετάλλων και κραμάτων. Στην ποτενσιοδυναμική πόλωση, το δυναμικό του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται με ένα σταθερό ρυθμό, με την ταυτόχρονη εφαρμογή ρεύματος στον ηλεκτρολύτη (**Διάγραμμα 4.1**). Μια πολύ σημαντική παραλλαγή της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, είναι η κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση. Με αυτή τη μέτρηση, μπορεί να αξιολογηθεί η επιδεκτικότητα του μετάλλου σε διάβρωση οπών. Έτσι, κατά την κυκλική πόλωση, δημιουργείται ένας βρόγχος υστέρησης, αναμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση. Η ύπαρξη αρνητικού βρόγχου υστέρησης (όταν η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την ορθή, για τις ίδιες τιμές δυναμικού), είναι ένδειξη ότι έχει λάβει χώρα διάβρωση οπών (**Διάγραμμα 4.2α**). Επιπρόσθετα, όσο μεγαλύτερος είναι ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης, τόσο πιο έντονη είναι η διάβρωση οπών [13].



Διάγραμμα 4.1: Καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για κράμα που παθητικοποιείται. Διακρίνονται το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), το δυναμικό παθητικοποίησης (E_{pp} ή E_{cp}), η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης (i_p) [13].

Δυο δυναμικά που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της αντίστασης σε τοπική διάβρωση ενός κράματος, είναι το δυναμικό επαναπαθητικοποίησης (E_r) και το δυναμικό οπών (E_{pit}). Οι τιμές των E_r , E_{pit} , αξιολογούνται σε σύγκριση με το δυναμικό διάβρωσης. Στην περίπτωση που δημιουργείται αρνητικός βρόγχος υστέρησης ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη πόλωση, και το δυναμικό διάβρωσης είναι ίσο ή υψηλότερο σε σχέση με το δυναμικό οπών, τότε θα λάβει χώρα διάβρωση οπών (**Διάγραμμα 4.2α**). Σε αντίθεση, αν το δυναμικό επαναπαθητικοποίησης είναι πιο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης, το εξεταζόμενο μέταλλο θα επιδείξει αντίσταση στην τοπική διάβρωση (**Διάγραμμα 4.2β**). Όσον αφορά το δυναμικό επαναπαθητικοποίησης, είναι το δυναμικό που αντιστοιχεί στο σημείο που η ανάστροφη πόλωση τέμνει την ορθή. Μια άλλη προσέγγιση για το δυναμικό επαναπαθητικοποίησης, είναι ότι πρόκειται για το δυναμικό το οποίο αντιστοιχεί στη μικρότερη τιμή πυκνότητας ρεύματος της ανάστροφης πόλωσης. Η δεύτερη αυτή προσέγγισή του δυναμικού επαναπαθητικοποίησης, γίνεται γιατί σε ορισμένες περιπτώσεις, η ανάστροφη πόλωση δεν τέμνει την ορθή.



Διάγραμμα 4.2: Καμπύλες πόλωσης για: α) κράμα με υψηλή επιδεκτικότητα σε τοπικές μορφές διάβρωσης, β) κράμα που παθητικοποιείται πλήρως, με χαμηλή επιδεκτικότητα σε τοπικές μορφές διάβρωσης [13].

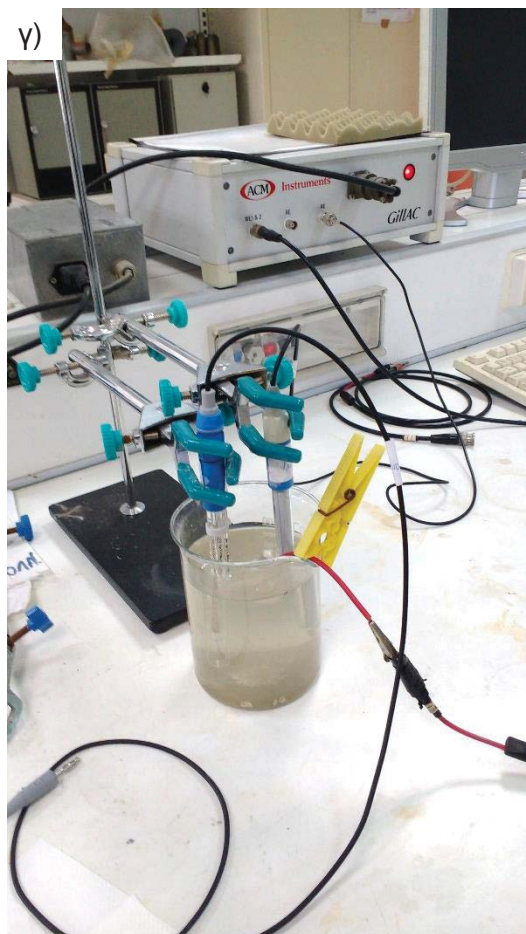
Το δυναμικό οπών, αντιστοιχεί στο δυναμικό εκείνο στην ορθή καμπύλη πόλωσης, όπου η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται ταχέως, και εμφανίζεται αρνητικός βρόγχος υστέρησης (**Διάγραμμα 4.2α**). Η τιμή του δυναμικού οπών δεν είναι μια ενδογενής ιδιότητα του εξεταζόμενου κράματος και επηρεάζεται από τις παραμέτρους του πειράματος. Έτσι, το δυναμικό οπών, όπως προσδιορίζεται από την ποτενσιοδυναμική πόλωση, δείχνει ποιοτικά την αντίσταση του υλικού στην απώλεια της παθητικοποίησης λόγω διάβρωσης οπών. Όσον αφορά το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση ($E_{a/c\ tr}$), είναι το δυναμικό στο οποίο η πυκνότητα ρεύματος μεταβάλλεται από ανοδική σε καθοδική, κατά την αναστροφή πόλωσης. Η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση και το δυναμικό διάβρωσης, μπορεί να δώσει περαιτέρω πληροφορίες για την παθητικοποίηση του κράματος [13].

Τα πειράματα διάβρωσης έλαβαν χώρα σε γαλβανοστάτη/ ποτενσιοστάτη Gill AC της ACM Instruments με σειριακό αριθμό 1044 (**Εικόνα 4.9α**). Σαν ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αυτό του χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl), σε κορεσμένο διάλυμα KCl (**Εικόνα 4.9β**). Όλα τα αποτελέσματα των δυναμικών αναφέρονται με βάση το δυναμικό αναγωγής του Ag/AgCl ($E_{Ag/AgCl} = E_{SHE} + 200\text{ mV}$). Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρόδιο της πλατίνας, σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM G5-94 και G61. Αμφότερα τα ηλεκτρόδια φυλάσσονταν εντός δοχείου που περιείχε διάλυμα 3M KCl, για την αποφυγή διάχυσης KCl από το εσωτερικό του ηλεκτροδίου αναφοράς στο διάλυμα. Η προετοιμασία των δοκιμών προς διάβρωση ξεκινούσε με την κάθετη κοπή των δοκιμών και τη λείανση της τομής με λειαντικό χαρτί 1000 grit για πέντε λεπτά. Στο πίσω μέρος της επιφάνειας προς έκθεση (κάθετης τομής), γινόταν κόλληση καλωδίου με τη χρήση αλουμινοταινίας, ενώ η επιβεβαίωση

της σωστής κόλλησης γινόταν με τη χρήση πολυμέτρου (επιθυμητή τιμή αντίστασης $\sim 1 \Omega$). Στη συνέχεια, το δείγμα καλυπτόταν με teflon αφήνοντας εκτιθέμενη μόνο την επιφάνεια προς διάβρωση με εμβαδό περίπου ίσο με 1 cm^2 .

Η συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων, αξιολογήθηκε με κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις και με μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας. Τα πειράματα διάβρωσης έλαβαν χώρα σε διάλυμα 3,5% NaCl που προσομοιάζει το θαλασσινό περιβάλλον, καθώς και σε 1M H_2SO_4 , που αποτελεί το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οξύ στη χημική βιομηχανία, αμφότερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αξίζει να σημειωθεί ότι για λόγους σύγκρισης, εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, χύτευση, κωνομεταλλουργία και έλαση, υποβλήθηκε σε κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις. Επιπρόσθετα, για λόγους σύγκρισης, στο περιβάλλον του θειικού οξέος μελετήθηκε η αντίσταση σε διάβρωση εμπορικά καθαρού ηλεκτρολυτικού κοβαλτίου, ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L και εμπορικά καθαρού τιτανίου τύπου grade 2. Στο περιβάλλον του χλωριούχου νατρίου η διάρκεια έκθεσης σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος ήταν 4 h (14.400 s) και το εύρος πόλωσης $-1000 \sim 1000 \text{ mV}$, $-1000 \sim 1500 \text{ mV}$ σε σχέση με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Στο διάλυμα του θειικού οξέος, η έκθεση σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος ήταν 4 h, ενώ το εύρος πόλωσης $-1000 \sim 1500 \text{ mV}$ σε σχέση με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι για λόγους επαναληψιμότητας, κάθε μέτρηση σε κάθε διαφορετικό κράμα έλαβε χώρα τουλάχιστον 3 φορές ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Τα ηλεκτροχημικά μεγέθη που υπολογίστηκαν από τις καμπύλες πόλωσης είναι το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}), το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση ($E_{\text{a/c tr}}$), το δυναμικό κατάρρευσης (E_b), το δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης (E_{cp}), η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}), η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης (i_p). Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης υπολογίστηκε με την εφαρμογή της μεθόδου Tafel. Υπολογίστηκε η εξίσωση Tafel, της καθοδικής αντίδρασης, μέσω της ανάλυσης γραμμικής απόκρισης (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων), από διαγράμματα $E\text{-}\log(i)$. Το εύρος της πυκνότητας ρευμάτων (i , mA/cm^2), αντιστοιχούσε σε δυναμικά 50 mV χαμηλότερα από το δυναμικό διάβρωσης, και εκτεινόταν σε εύρος μίας τάξης μεγέθους. Η γραμμική προσομοίωση γινόταν αποδεκτή, μόνο αν ο συντελεστής γραμμικής απόκλισης ήταν μεγαλύτερος από 0,98 [2][14].



Εικόνα 4.9: Οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και χρονοαμπερομετρίας: α) γαλβανοστάτης/ ποτενσιοστάτης Gill AC της ACM Instruments, β) ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl) και βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Pt), γ) πείραμα κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης εν εξελίξει.

4.9 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ- ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ

Η αξιολόγηση των παραχθέντων κραμάτων σε φθορά ολίσθησης έλαβε χώρα σε τριβόμετρο ball-on-disk της ACM Instruments (**Εικόνα 4.10**) του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Οι παράμετροι στα πειράματα φθοράς ολίσθησης ήταν οι εξής: εφαρμοζόμενο φορτίο 1 N, γραμμική ταχύτητα 10 cm/s, συνολική απόσταση ολίσθησης 1000 m, διάμετρος αποτυπώματος 6 mm, ρυθμός καταγραφής δεδομένων 60 Hz. Τα δοκίμια πριν τα πειράματα φθοράς υπόκεινταν σε μεταλλογραφική προετοιμασία και στίλβωση της επιφάνειας προς αξιολόγηση, με ύφασμα στίλβωσης 1 μm. Το αντιμαχόμενο σώμα που επιλέχτηκε ήταν σφαιρίδια χάλυβα Steel 100 Cr (AISI 52100) διαμέτρου 6 mm. Σε κάθε πείραμα φθοράς ολίσθησης το πείραμα ανά 200 m διακοπτόταν, τα δείγματα καθαρίζονταν και η μάζα τους μετριούνταν με τη χρήση ζυγού Toledo 5 δεκαδικών ψηφίων. Ο ρυθμός φθοράς υπολογίστηκε από την εξίσωση της εφαπτομένης, στα διαγράμματα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι εκτός από την αντίσταση σε φθορά ολίσθησης των κραμάτων αλουμινίου- κοβαλτίου, αξιολογήθηκε και η συμπεριφορά εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εν κενώ, χύτευση καθώς και ελάσματος. Μελετήθηκε επίσης η απόκριση σε φθορά ολίσθησης των χυτών κραμάτων αλουμινίου A356, Al6060, Al7075 Al7075-T6, Al2024-T3. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε κάθε δείγμα το πείραμα φθοράς ολίσθησης επαναλήφθηκε 4 φορές για βέλτιστη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Πέραν των διακοπτόμενων πειραμάτων, έλαβαν χώρα και αντίστοιχες μη διακοπτόμενες μετρήσεις με σκοπό να αξιολογηθεί πως μεταβάλλεται ο συντελεστής τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα διαφορετικά κράματα Al-Co καθώς και για το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο στις διάφορες μορφές του.



Εικόνα 4.10: Τριβόμετρο της CSM Instruments στο οποίο έλαβαν χώρα οι δοκιμές φθοράς ολίσθησης.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martin, Handbook of vacuum arc science and technology, fundamentals and applications, 1995, Noyes Publications, ISBN 0-8155-1375-5.
2. A. Lekatou, A. K. Sfikas, A. E. Karantzalis, D. Sioulas, Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys, *Corrosion Science*, 2012, 63, 193-209.
3. M. Palcut, P. Priputen, K. Salgo, J. Janovec, Phase constitution and corrosion resistance of Al-Co alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 166, 95-104.
4. M. Palcut, P. Priputen, M. Kusy, J. Janovec, Corrosion behaviour of Al-29at%Co alloy in aqueous NaCl, *Corrosion Science*, 2013, 75, 461-466.
5. Y. Kabiri, A. Kermanpur, A. Foroozmehr, Comparative study on microstructure and homogeneity of NiTi shape memory alloy produced by copper boat induction melting and conventional vacuum arc melting, *Vacuum*, 2012, 86, 1073-1077.
6. J. Sha, H. Hirai, T. Tabaru, A. Kitahara, H. Ueno, S. Hanada, High-temperature strength and room-temperature toughness of Nb-W-Si-B alloys prepared by arc melting, *Materials Science and Engineering A*, 2004, 364, 151-158.
7. H. Yoshida, T. Shima, T. Takahashi, H. Fujimori, Preparation of highly pure MnBi intermetallic compounds by arc melting, *Materials Transactions*, 1999, 40, 455-458.
8. J. Sha, H. Hirai, H. Ueno, T. Tabaru, A. Kitahara, S. Hanada, Toughness and stress characteristics of Nb-W-Si ternary alloys prepared by arc melting, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34, 2861-2871.
9. A. E. Karantzalis, A. Lekatou, M. Evaggelidou, Microstructure and sliding wear assessment of Co-TiC composite materials, *International Journal of Cast Metals Research*, 2014, 27, 73-79.
10. A. E. Karantzalis, A. Lekatou, K. Tsirka, Solidification observations and sliding wear behavior of vacuum arc melting processed Ni-Al-TiC composites, *Materials Characterization*, 2012, 69, 97-107.
11. A. E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Georgatis, Z. Arni, V. Drakopoulos, Solidification observations of vacuum arc melting processed Fe-Al-TiC composites: TiC precipitation mechanisms, *Materials Characterization*, 2011, 62, 1196-1124.
12. A. Λεκάτου, Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, 2013, ISBN 978-960-9951-2-4.
13. P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, Second Edition, McGraw Hill Education LLC, 2012, ISBN 9780071750370.
14. A. Lekatou, D. Sioulas, A. E. Karantzalis, D. Grimanelis, A comparative study on the microstructure property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional

WC-Co powders HVOF-sprayed on Al7075, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276, 539-536.

ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ

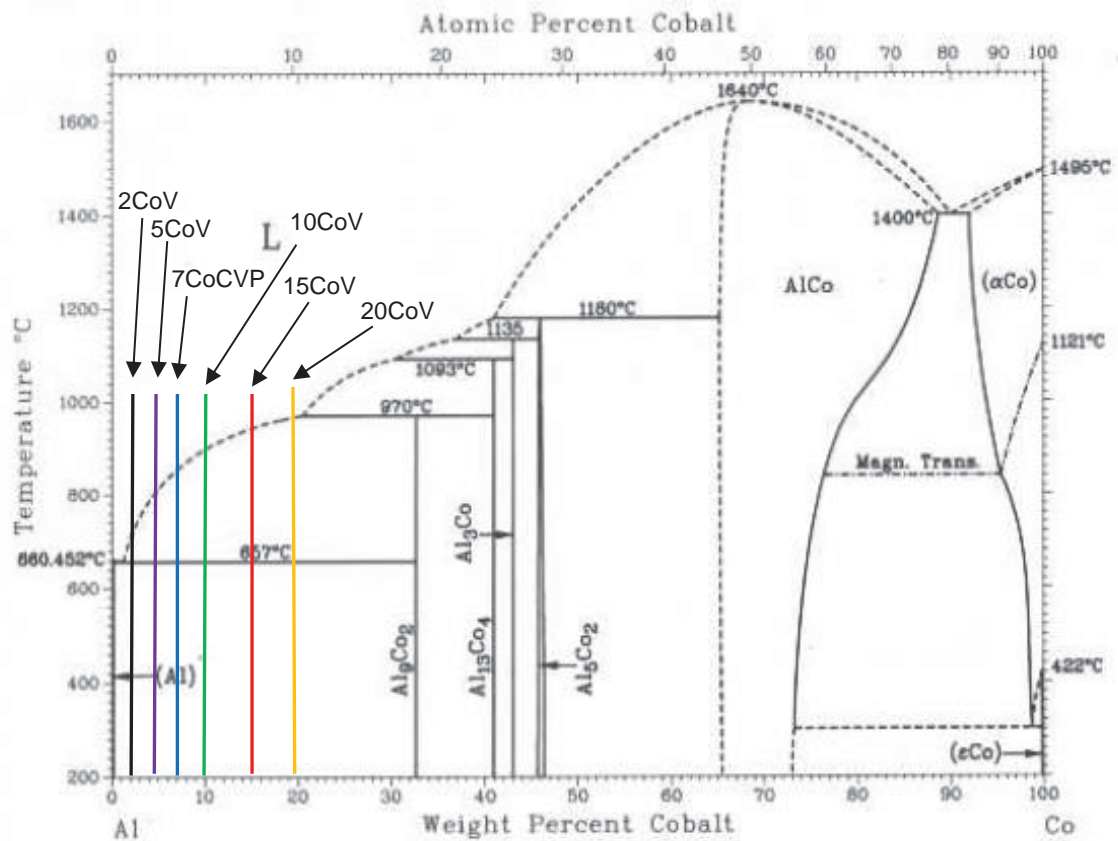
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε προηγούμενες ερευνητικές προσπάθειες του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, παρασκευάστηκε το κράμα Al-32 %κ.β. Co με διαφορετικές μεθόδους [Lekatou, Corrosion Science, 2012, 63]. Κατά την αξιολόγηση της συμπεριφοράς σε διάβρωση του κράματος σε υδατικό περιβάλλον 3,5% NaCl, προέκυψε ότι ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής, εμφανίζει υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Παρόλα αυτά, το μελετώμενο κράμα εμφάνισε υψηλή ψαθυρότητα λόγω της μεγάλης έκτασης των ενδομεταλλικών ενώσεων, ενώ και το κόστος των πρώτων υλών ήταν υψηλό. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα αυτά, αποφασίστηκε να παρασκευαστεί ένα κράμα Al-Co με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε κοβάλτιο. Λόγω της μεγαλύτερης έκτασης της μήτρας αλουμινίου, θα εμφανίζει υψηλότερη ολκιμότητα, χαμηλότερο ειδικό βάρος και θα είναι πιο ανταγωνιστικό οικονομικά. Έτσι, επιλέχθηκε να παρασκευαστεί το κράμα Al-7 %κ.β. Co με τις τεχνικές της χύτευσης, της τήξης τόξου και της κωνομεταλλουργίας. Στη συνέχεια, αξιολογήθηκε η μικροδομή του, η συμπεριφορά του σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3,5 % NaCl (θ.δ.), καθώς και η απόκρισή του σε φθορά ολίσθησης. Σύμφωνα με τα ευρήματα, το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε τη βέλτιστη αντίσταση σε επιφανειακή υποβάθμιση. Έτσι, αποφασίστηκε να παρασκευαστούν μια σειρά κραμάτων Al-Co με την τεχνική της τήξης τόξου και να αξιολογηθεί η συμπεριφορά τους σε επιφανειακή υποβάθμιση. Τελικός στόχος της διατριβής είναι να προσδιοριστεί η χαμηλότερη δυνατή σύσταση στην οποία τα κράματα Al-Co εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε διάβρωση και φθορά ολίσθησης, αλλά ταυτόχρονα διατηρούν ικανοποιητική ολκιμότητα, χαμηλό ειδικό βάρος, ενώ είναι και οικονομικά βιώσιμα.

Παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της τήξης τόξου τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co. Αξίζει να σημειωθεί, ότι επιλέχθηκε αυτό το εύρος συστάσεων, με σκοπό τα παραχθέντα κράματα να αποτελούνται από τη μήτρα αAl και την ενδομεταλλική ένωση Al_9Co_2 , όπως προβλέπεται και από το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων που παρατίθεται στη συνέχεια. Μελετήθηκε η μικροδομή τους, καθώς και η αντίστασή τους σε διάβρωση σε υδατικό περιβάλλον 3,5 % NaCl (θ.δ.) και 1M H_2SO_4 (θ.δ.). Επιπρόσθετα, αξιολογήθηκε η αντίστασή τους σε φθορά ολίσθησης. Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκε εμπορικά καθαρό αλουμίνιο με διάφορες τεχνικές, ενώ αξιολογήθηκε η συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης ευρέως χρησιμοποιούμενων κραμάτων αλουμινίου. Στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων που ακολουθεί, έχουν σημειωθεί οι συστάσεις των κραμάτων Al-Co που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν.

Al-Co



Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Al-Co: Έχουν επισημανθεί οι συστάσεις που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν καθώς και οι τεχνικές με τις οποίες παρασκευάστηκαν (C: χύτευση, V: τήξη τόξου, P: κωνομεταλλουργία)
 [A. J. McAlister, Journal of Phase Equilibria, 1989, 10].

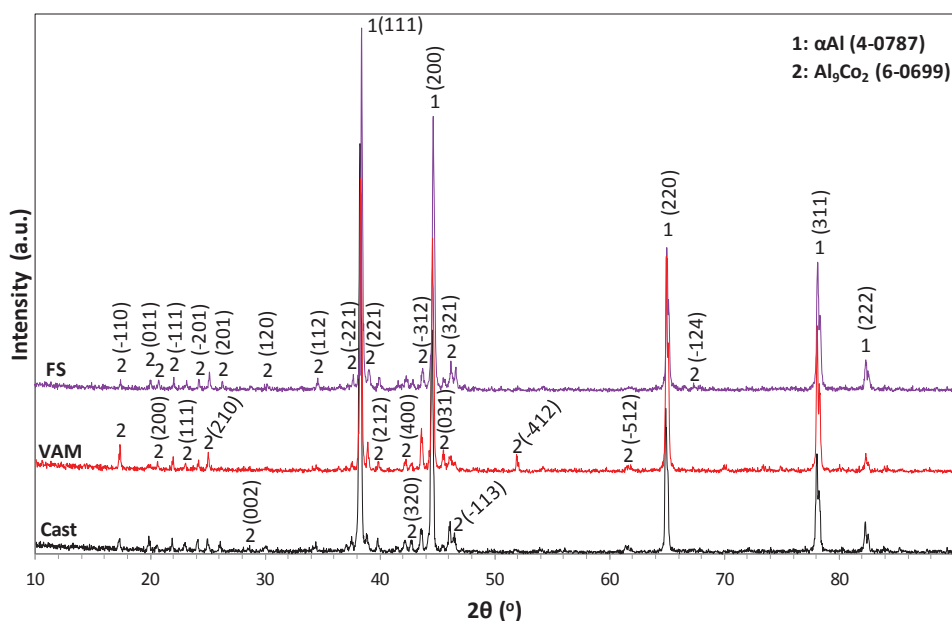
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co

5.1 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

5.1.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-X ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co

Στο **Διάγραμμα 5.1** παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλάσης ακτίνων-X για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τις μεθόδους της χύτευσης, της τήξης τόξου καθώς και με κωνομεταλλουργία. Τα φάσματα ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής είναι παρόμοια, ενώ οι φάσεις οι οποίες ταυτοποιήθηκαν είναι το αλουμίνιο (α Al) καθώς και η ενδομεταλλική ένωση Al_3Co_2 . Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων [1].



Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα περιθλάσης ακτίνων-X για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της χύτευσης (CAST), τήξη τόξου (VAM), κωνομεταλλουργία (FS).

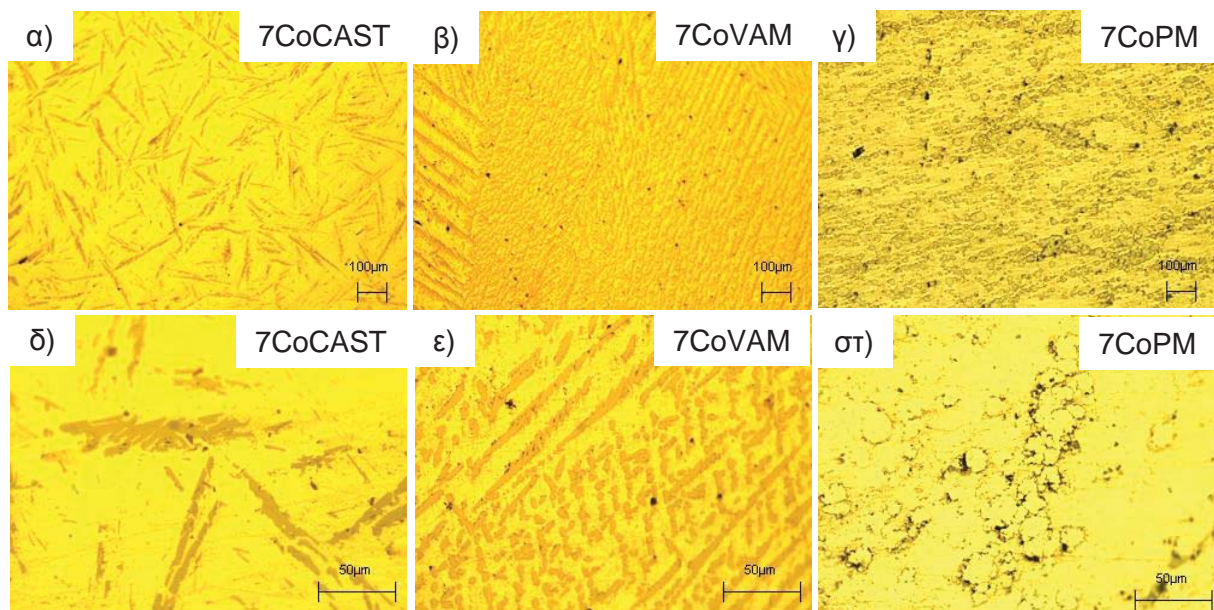
5.1.2 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΧΥΤΕΥΣΗ

Στην **Εικόνα 5.1** απεικονίζεται η μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, τήξη τόξου καθώς και κωνομεταλλουργία. Όσον αφορά το χυτό κράμα, σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων [1] και με τη χρήση του κανόνα του μοχλού αναμένεται να αποτελείται από 78,5 %κ.β. ευτηκτικό αλουμίνιο, 2,5 %κ.β. ευτηκτική Al_9Co_2 καθώς και 19 %κ.β. προευτηκτική Al_9Co_2 . Παρατηρώντας τη μικροδομή του χυτού αυτή σε μεγάλο βαθμό ανταποκρίνεται στα ποσοστά μικροσυστατικών που αναμένονται και έτσι παρατηρούνται αδρομερείς λεπίδες και σωματίδια της Al_9Co_2 (Al – (17,55±1,49) %κ.α Co), με διαφορετικούς προσανατολισμούς που βρίσκονται διεσπαρμένα χωρίς κάποια χαρακτηριστική διάταξη εντός της μήτρας του ευτηκτικού αλουμινίου. Η ευτηκτική Al_9Co_2 δε μπορεί να διακριθεί από τις εικόνες οπτικής μικροσκοπίας. Η **Εικόνα 5.2** που απεικονίζει τη μικροδομή του χυτού κράματος από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποκαλύπτει την ύπαρξη υπομικροσκοπικών μακρόστενων σωματιδίων ευτηκτικής μορφολογίας. Η παρατήρηση εικόνας μεγαλύτερης μεγέθυνσης (**Εικόνα 5.3**) αποκαλύπτει ότι οι επιμήκεις λεπτομερείς φάσεις λαμελοειδούς μορφολογίας εντοπίζονται στα όρια των κόκκων της μήτρας αλουμινίου. Η στοιχειακή ανάλυση με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης έδειξε ότι η φάση αυτή αποτελείται από αλουμίνιο, κοβάλτιο, σίδηρο, ενώ ορισμένες φορές περιλαμβάνει και πυρίτιο. Οι ευτηκτικές ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe και Al-Fe-Si, εντοπίζονται συχνά σε εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, μιας και αυτό περιέχει ακαθαρσίες από σίδηρο και πυρίτιο [2]. Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους, η ακριβής στοιχειομετρία δεν είναι δυνατόν να ταυτοποιηθεί με τις διαθέσιμες τεχνικές, αν και οι πιο συχνές στοιχειομετρίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι οι Al_3Fe , Al_5FeSi [3-4]. Η Al_3Fe δύναται να διαλύσει μέχρι και 12,4 %κ.β. Co ($Al_3(Fe,Co)$) και η Al_5FeSi έως 10~12 %κ.β. Co ($Al_5(Fe,Co)Si$) [5]. Στις εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (**Εικόνες 5.3, 5.4**) εμφανίζονται κάποιες λεπτές λεπίδες της Al_9Co_2 με διάμετρο κάτω των 2 μm. Η στοιχειομετρία τους είναι κοντά στην Al_9Co_2 και περιέχουν σίδηρο. Παρόλα αυτά, δεν ήταν δυνατόν να ταυτοποιηθούν λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η Al_9Co_2 μπορεί να περιέχει έως 10,8 %κ.β. Fe [5], αυτές οι λεπτές λεπίδες πιθανόν να αντιστοιχούν στην $Al_9(Co,Fe)_2$. Στο σύστημα Al-Co-Fe, μια τριαδική ευτηκτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 654 °C [6] :

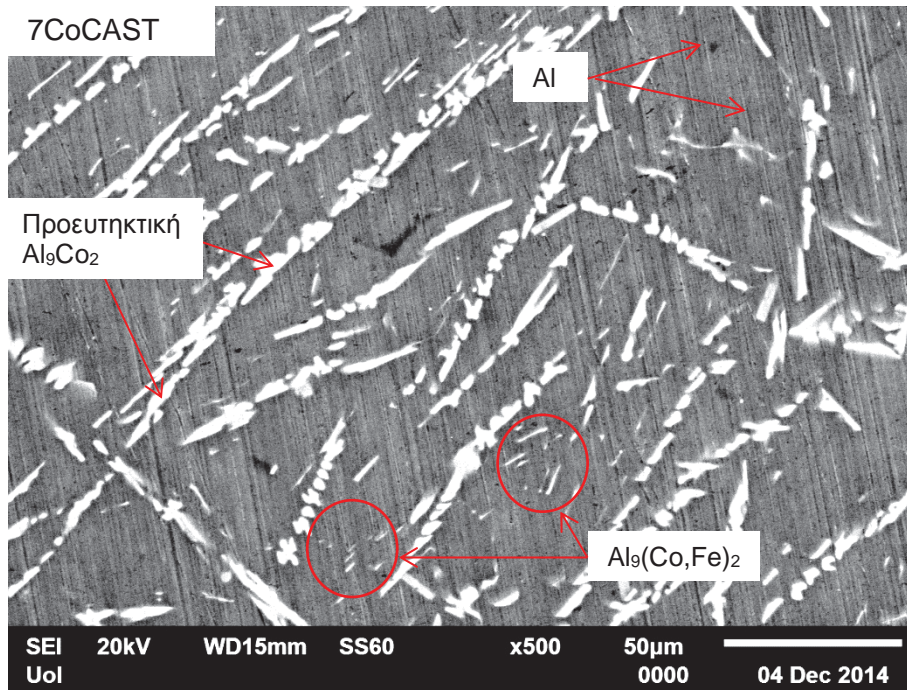


Συνεπώς, συνάγεται ότι εντοπίζεται κοβάλτιο στις φάσεις $Al_3(Fe,Co)$ και $Al_9(Co, Fe)_2$. Παρόλα αυτά, αυτές οι ευτηκτικές δομές καταλαμβάνουν πολύ μικρό μέρος της μικροδομής. Αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχει η πιθανότητα η μήτρα αλουμινίου να μην είναι ευτηκτική αλλά

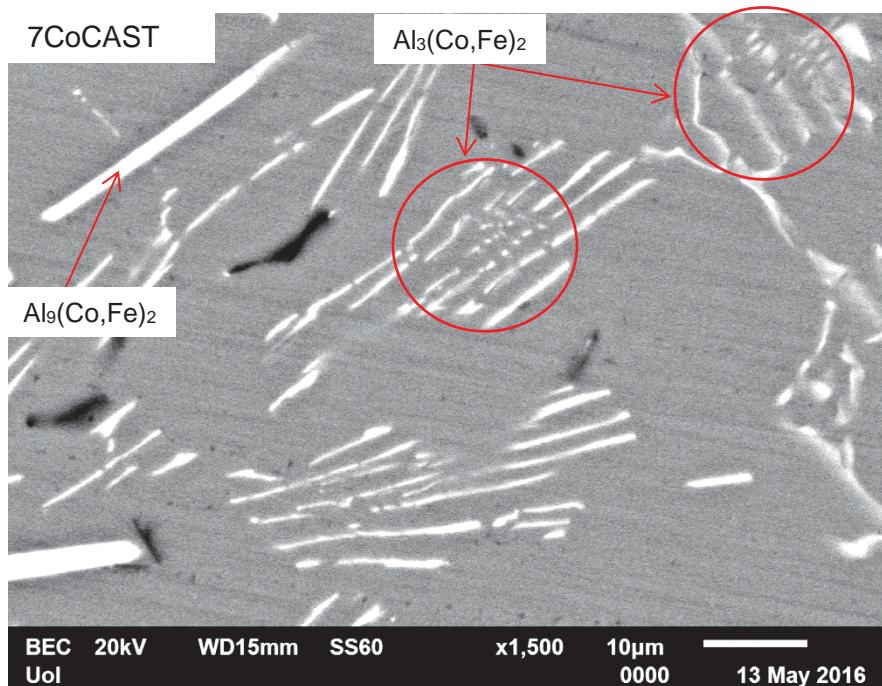
προευτηκτική. Πράγματι, σε προηγούμενες εργασίες προευτηκτικό αλουμίνιο εντοπίστηκε σε υπερευτηκτικά κράματα Al-Co-Fe (Co>0,75 %κ.α.) [5]. Επίσης, η υπόθεση του προευτηκτικού αλουμινίου μπορεί να στηριχθεί στην αρχή ότι όταν υπάρχουν δυο ή περισσότεροι πιθανοί τρόποι στερεοποίησης, το σύστημα θα διαλέξει εκείνον που περιορίζει όσο το δυνατόν λιγότερο το ρυθμό στερεοποίησης. Συνεπώς, ανάλογα με το ρυθμό στερεοποίησης και τη σύσταση, ένα υπερευτηκτικό κράμα Al-Co μπορεί να ξεκινήσει να στερεοποιείται με μια προευτηκτική ενδομεταλλική ένωση. Καθώς η ανάπτυξη της προευτηκτικής ενδομεταλλικής ένωσης προχωρά και η θερμοκρασία πέφτει, η μεταφορά των κραματικών στοιχείων που έχουν διαλυθεί εντός του τήγματος περιορίζεται και έτσι η συνεχιζόμενη ανάπτυξη της ενδομεταλλικής ένωσης δεν είναι προτιμητέα. Συνεπώς, προευτηκτικό αλουμίνιο αρχίζει να σχηματίζεται. Μια παρόμοια εξήγηση έχει δοθεί από τους Garrett και Sanders για το σχηματισμό του προευτηκτικού αλουμινίου σε ταχέως στερεοποιούμενα υπερευτηκτικά κράματα Al-Co [7].



Εικόνα 5.1: Μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση (α, δ), τήξη τόξου (β, ε) και κωνομεταλλουργία (γ, στ) σε μικρότερη (X100) και μεγαλύτερη μεγέθυνση (X500).



Εικόνα 5.2: Μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση.



Εικόνα 5.3: Εικόνα σε μεγαλύτερη μεγέθυνση της μικροδομής του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση. (Οι κύκλοι δείχνουν την ενδομεταλλική ένωση Al_3Fe που έχει διαλύσει εντός της ποσότητας κοβαλτίου)

5.1.3 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

Στις **Εικόνες 5.4, 5.5** απεικονίζεται η μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου. Παρατηρείται ότι αποτελείται από μεγάλες επιμήκεις «αποικίες» ενδομεταλλικής ένωσης, που επιδεικνύουν προτιμώμενη διαγράμμιση προς τη διεύθυνση απαγωγής θερμότητας, αν και δεν είναι εντελώς παράλληλες προς αυτήν. Κάθε «αποικία» αποτελείται από παράλληλες λωρίδες της Al_9Co_2 που βρίσκονται κατανεμημένες εντός της μήτρας με έναν καλά καθορισμένο κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Έτσι, μια καθαρά εκλεπτυσμένη ευτηκτική μορφολογία κυριαρχεί στην παρατηρούμενη μικροδομή.

Όσον αφορά την ευτηκτική μορφολογία που παρατηρείται, αν και η σύσταση του κράματος είναι υπερευτηκτική, μια πιθανή εξήγηση είναι ότι η ταχεία στερεοποίηση οδήγησε στην καταστολή του προευτηκτικού σταδίου και δεν επέτρεψε στους προευτηκτικούς κρυστάλλους της Al_9Co_2 να αναπτυχθούν. Σύμφωνα με ερευνητικές προσπάθειες, το σύστημα Al-Co είναι ένα σύστημα όπου πλήρως ευτηκτική μορφολογία μπορεί να αναπτυχθεί σε μη ευτηκτικές συστάσεις με ταχείς ρυθμούς απόψυξης [8-9]. Οι Barkley et al. εξήγησαν την πλήρως ευτηκτική μορφολογία των Al-1 %κ.β. Co, Al-3 %κ.β. Co με την υιοθέτηση πιο ανταγωνιστικών συνθηκών ανάπτυξης. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, η αναπτυσσόμενη μορφολογία είτε είναι ευτηκτική είτε ευτηκτική και προευτηκτική εξαρτάται από ποια δομή αναπτύσσεται με το χαμηλότερο ρυθμό απόψυξης σε ένα συγκεκριμένο ρυθμό ανάπτυξης [8]. Συνεπώς, οι δυο φάσεις μπορούν να στερεοποιηθούν ταυτόχρονα, σε ένα καθεστώς διάχυσης σε ένα χαμηλότερο ρυθμό απόψυξης όπου είτε θα αναπτυχθούν δένδριτες της οποιαδήποτε από τις δυο φάσεις, είτε δε θα σχηματιστούν δένδριτες.

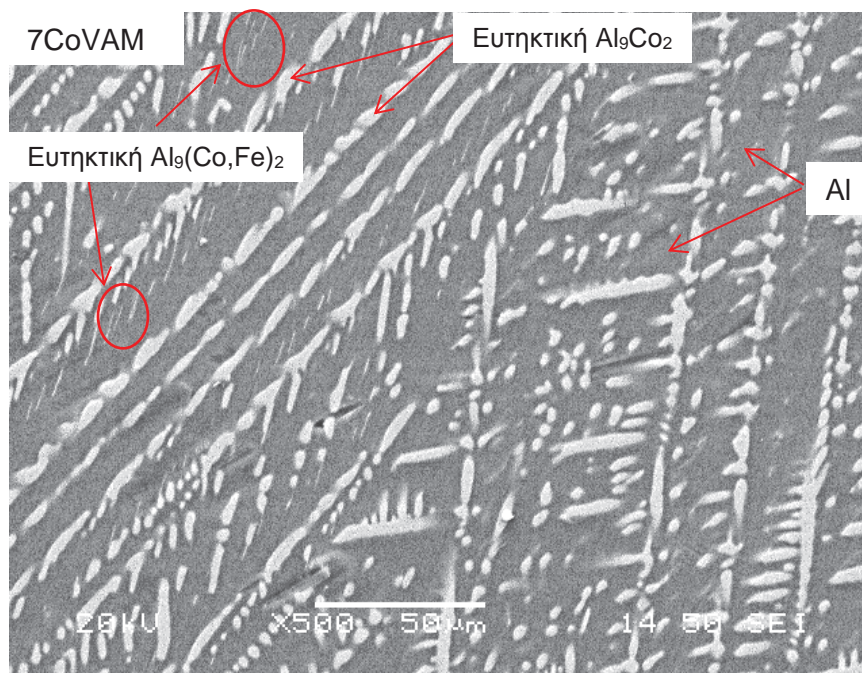
Η ανάπτυξη ευτηκτικών και μη ευτηκτικών κραμάτων με τη μορφολογία των «αποικιών» είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό της κατευθυνόμενης στερεοποίησης λόγω της προτιμώμενης διεύθυνσης απαγωγής θερμότητας. Οι φάσεις αυτές αναπτύσσονται με επίπεδο και πλευρικό τρόπο [10]. Οι συνθήκες κατευθυνόμενης στερεοποίησης εξασφαλίζουν ότι οι «αποικίες» θα αναπτυχθούν σχεδόν παράλληλα η μια στην άλλη, χωρίς πάντως να παρατηρείται αυτού του είδους η μορφολογία στην παρούσα μικροδομή. Όπως προαναφέρθηκε, οι παρατηρούμενες επιμήκεις «αποικίες» που χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό κατευθυντικότητας δεν αναπτύσσονται παράλληλα. Μια πιθανή εξήγηση για αυτή την παρέκκλιση είναι ο τρόπος απαγωγής της θερμότητας από την υδρόψυκτη βάση, η οποία εξασφαλίζει την κατευθυντικότητα των αναπτυσσόμενων φάσεων. Παρόλα αυτά, προς την περιφέρεια των μηνισκοειδών δοκιμίων οι συνθήκες απαγωγής θερμότητας αλλάζουν και έτσι επηρεάζουν τη διεύθυνση ανάπτυξης των φάσεων. Μια άλλη πιθανή εξήγηση για την παρατηρούμενη απόκλιση είναι ότι κατά την τήξη τόξου υπάρχουν διαφορετικές βαθμίδες θερμοκρασίας κατά την απόψυξη από τα εξωτερικά μέρη στο εσωτερικό του μηνίσκου. Τέτοιες

τοπολογικές, θερμοκρασιακές και συστασιακές ανομοιογένειες είναι δυνατόν να προκαλέσουν βαθμίδες επιφανειακής ενέργειας [11] όπου- τουλάχιστον κατά την έναρξη της στερεοποίησης- μπορούν να προκαλέσουν έντονη τυρβώδη ροή του τήγματος. Συνεπώς, ο προσανατολισμός και η θέση των πρώτων στερεοποιημένων κόκκων μπορεί να αλλάξει οδηγώντας στην ανάπτυξη ελαφρώς ανομοιογενών προσανατολισμών. Μια τελευταία εξήγηση για την παρατηρούμενη απόκλιση μπορεί να είναι η ύπαρξη ακαθαρσιών που όπως είναι γνωστό μπορούν να οδηγήσουν στην απόκλιση από την κατευθυνόμενη μορφολογία που αποτελείται από «αποικίες» [8].

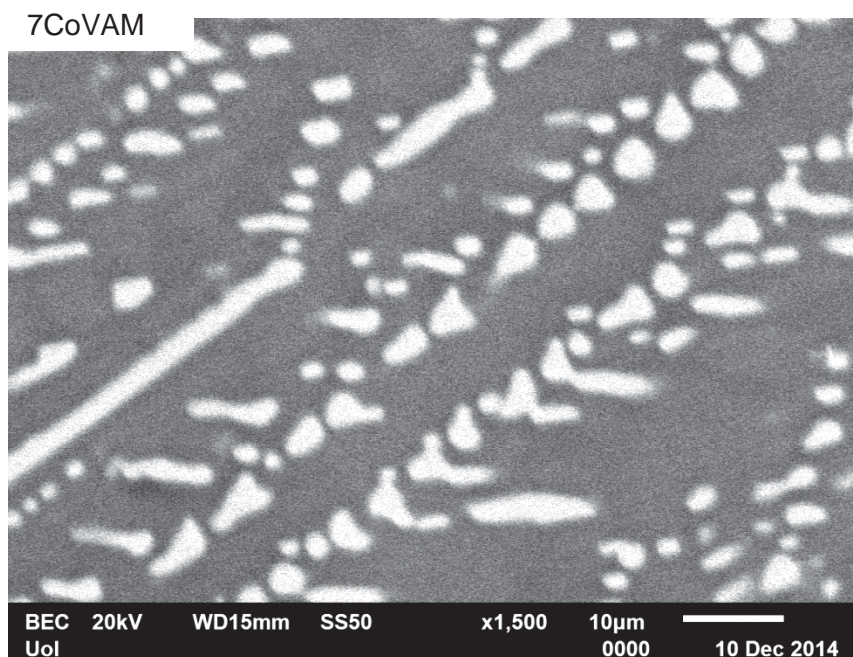
Όσον αφορά τη μορφολογία των φάσεων που σχηματίζουν τις «αποικίες» όπως φαίνεται και στις **Εικόνες 5.1β, 5.4, 5.5**, διακρίνονται διαφορές στο πλάτος των λωρίδων ανάμεσα στις διαφορετικές «αποικίες», καθώς και στο μέγεθος της επιφάνειας (Al) που σχηματίζεται ανάμεσά τους. Αυτό το φαινόμενο δε σχετίζεται μόνο με τους διαφορετικούς ρυθμούς απόψυξης σε διαφορετικά σημεία του δείγματος, αλλά και στο διαφορετικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό κάθε «αποικίας» [12]. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι κύριες λωρίδες της Al_9Co_2 εμφανίζουν μια μη συνεχή σειρά ανάπτυξης, που θυμίζει οικοδομικά τούβλα. Σύμφωνα με προηγούμενες ερευνητικές προσπάθειες [13-14], αυτές οι δυο διαφορετικές μορφολογίες μπορεί να είναι αποτέλεσμα διαφορετικών ρυθμών απόψυξης κατά τη στερεοποίηση. Στην αρχή της στερεοποίησης, οι υψηλοί ρυθμοί απόψυξης συντελούν στο σχηματισμό της Al_9Co_2 με συνεχή τρόπο. Καθώς η στερεοποίηση προχωρά, ο ρυθμός απόψυξης μειώνεται και το παρακείμενο τήγμα γύρω από τις ενδομεταλλικές ενώσεις απεμπλουτίζεται από κοβάλτιο. Αυτός ο απεμπλουτισμός διακόπτει το συνεχή τρόπο ανάπτυξης και οδηγεί την ενδομεταλλική ένωση να αναπτυχθεί με μοτίβο που θυμίζει κομμένες πλάκες/ τούβλα [15]. Μερικές από αυτές τις φάσεις που θυμίζουν τούβλα δε σχηματίζουν επιμήκεις πλάκες αλλά εμφανίζονται σαν κοντά παρακλάδια των κύριων επιμηκών ενδομεταλλικών ενώσεων. Αυτά τα παρακλάδια αποτελούνται από ένα έως τρία «τούβλα» ενώ σε ορισμένες περιοχές εμφανίζουν και δευτερογενή παρακλάδια. Ο σχηματισμός αυτών των πλευρικών παρακλαδίων μπορεί να οφείλεται στους υψηλούς ρυθμούς απόψυξης. Υπάρχουν αρκετές ερευνητικές εργασίες που έχουν επικεντρωθεί στο σχηματισμό πλευρικών παρακλαδίων υπό συνθήκες ταχείας στερεοποίησης [13][16-17]. Σύμφωνα με αυτές, οι δενδριτικές μορφολογίες σχετίζονται με υψηλούς ρυθμούς απόψυξης. Στους υψηλούς ρυθμούς απόψυξης, δεν υπάρχει επαρκής χρόνος για την ανάπτυξη του κρυστάλλου, καθώς η διάχυση σε ατομικό επίπεδο στην επιφάνεια του υπάρχοντος κρυστάλλου είναι περιορισμένη. Οι κρύσταλλοι, για να συνεχίσουν την ανάπτυξη, ακολουθούν πιο «εύκολα» μονοπάτια για τη δέσμευση ατόμων. Έτσι, τα πλευρικά παρακλάδια σχηματίζονται σε προτιμητέες διευθύνσεις. Αυτές οι προτιμητέες διευθύνσεις, μπορεί να είναι διαταραχές «βίδας», η πυκνότητα των οποίων αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού απόψυξης. Παρόλα αυτά, η συσχέτιση ανάμεσα στην ανάπτυξη δενδριτικής δομής και ρυθμού απόψυξης είναι πολύπλοκη, ενώ πρέπει να

λαμβάνονται υπ' όψιν και άλλοι παράγοντες όπως παράμετροι σύστασης, παράμετροι διεπιφάνειας καθώς και οι συνθήκες του ρυθμού ανάπτυξης [10].

Ένα ενδιαφέρον εύρημα είναι ότι εντοπίστηκαν μικρές ποσότητες διαλυμένου κοβαλτίου στη μήτρα αλουμινίου, αν και η μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο είναι ελάχιστη υπό συνθήκες ισορροπίας (0,01 %κ.α.). Εντοπίστηκαν διάφορες περιεκτικότητες διαλυμένου κοβαλτίου εύρους από 0,1 %κ.α. έως και 0,6 %κ.α. Αυτός ο υπερκορεσμός μπορεί να εξηγηθεί από τους υψηλούς ρυθμούς απόψυξης που οδήγησαν στην αύξηση της μέγιστης διαλυτότητας του κοβαλτίου στη μήτρα αλουμινίου. Σύμφωνα με τους Froes et al. [18] η μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο, μπορεί να αυξηθεί από 0,01 %κ.α. υπό συνθήκες ισορροπίας σε 0,5 - 5 %κ.α. υπό συνθήκες ταχείας στερεοποίησης. Στην περιφέρεια των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου, εντοπίστηκαν περιστασιακά ακόμη μεγαλύτερες ποσότητες διαλυμένου κοβαλτίου. Αυτή η μεγάλη διαφορά στις ποσότητες κοβαλτίου που εντοπίστηκαν στη μήτρα μπορεί να εξηγηθεί από: α) το γεγονός ότι η περιφέρεια των δειγμάτων που έρχεται σε επαφή με την υδρόψυκτη βάση ψύχεται ταχύτερα από το εσωτερικό των δειγμάτων, β) το υπέρκορο διάλυμα είναι ασταθές και έτσι δύναται να αρχίσει άμεσα η αποσύνθεσή του, ακόμη και μόλις ολοκληρωθεί η στερεοποίηση του δείγματος [19].



Εικόνα 5.4: Μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.



Εικόνα 5.5: Μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.

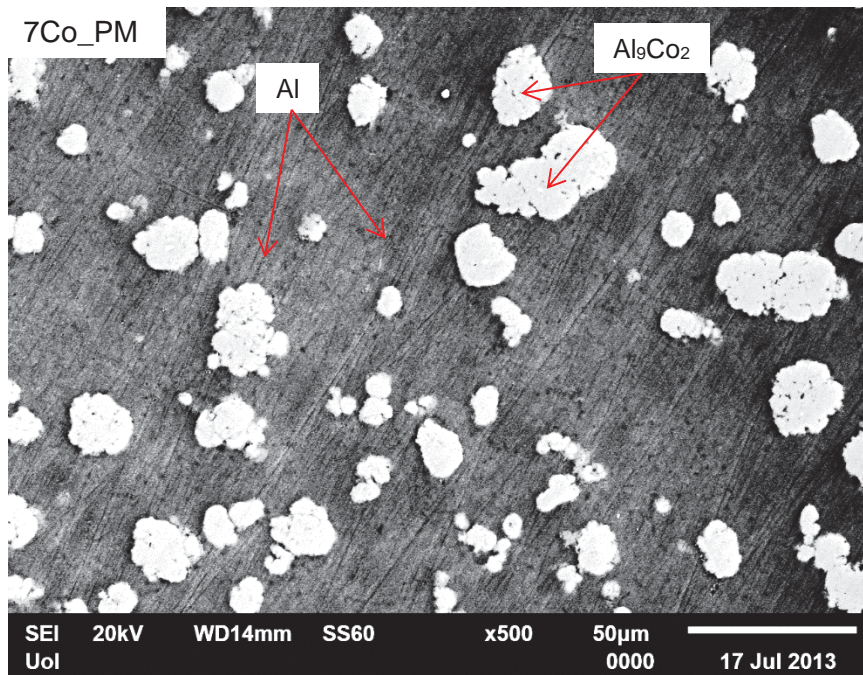
5.1.4 ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΚΟΝΕΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

Στις **Εικόνες 5.6** και **5.7**, παρατηρείται η μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας. Παρατηρείται ο σχηματισμός αδρομερών συσσωματωμάτων της Al_9Co_2 με διαφορετικά μεγέθη (**Εικόνα 5.1γ,στ- Εικόνα 5.6**). Καθώς η μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο είναι ελάχιστη, η πυροσυσσωμάτωση ευνοεί την άμεση κατακρήμνιση της Al_9Co_2 . Ο μεγαλύτερος συντελεστής διάχυσης του αλουμινίου στο κοβάλτιο σε σχέση με του κοβαλτίου στο αλουμίνιο, επιτρέπει άτομα αλουμινίου να διαχυθούν προς τα άτομα κοβαλτίου οδηγώντας σε άμεσο σχηματισμό της ενδομεταλλικής ένωσης που είναι πιο πλούσια σε αλουμίνιο (Al_9Co_2). Μόλις το διαθέσιμο κοβάλτιο εξαντληθεί, η πυροσυσσωμάτωση του παρακείμενου αλουμινίου λαμβάνει χώρα οδηγώντας έτσι στην περικύκλωση των σωματιδίων της Al_9Co_2 από τη μήτρα αλουμινίου. Σύμφωνα με την οπτική μικροσκοπία (**Εικόνα 5.1γ,στ**), παρουσιάζεται υψηλό μικροπορώδες και οξειδωση, κυρίως γύρω από τα συσσωματώματα της Al_9Co_2 , που αποτελούν γνωστά μειονεκτήματα της μεθόδου παρασκευής της κωνομεταλλουργίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η μήτρα εμφανίζεται οξειδωμένη ακόμη και μακριά από τα σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης.

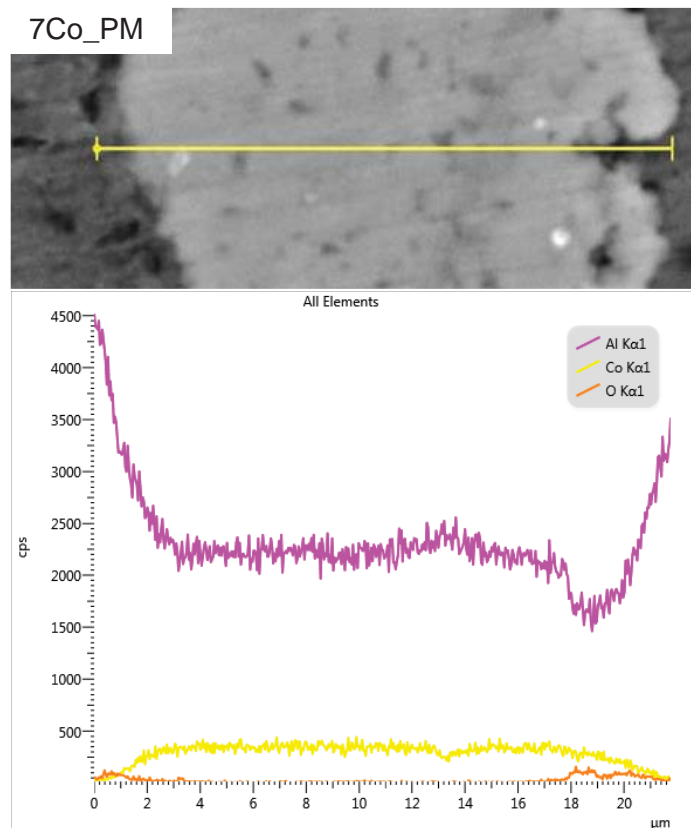
Αξιοσημείωτο είναι ότι τόσο με την περίθλαση ακτίνων-X όσο και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η μόνη ενδομεταλλική ένωση που εντοπίστηκε είναι η Al_9Co_2 , γεγονός

μη αναμενόμενο αν ληφθεί υπ' όψιν η υψηλή αντιδραστικότητα ανάμεσα στο αλουμίνιο και το κοβάλτιο και το πλήθος ενδομεταλλικών ενώσεων που δύναται να σχηματιστούν όπως φαίνεται και από το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων αλουμινίου- κοβαλτίου [1]. Σύμφωνα με το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων, οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης προκαλούν αντιδράσεις διάχυσης στερεάς κατάστασης ανάμεσα στο αλουμίνιο και το κοβάλτιο. Οι υψηλές αρνητικές ενθαλπίες ανάμιξης και ενέργειας Gibbs για τις ενδομεταλλικές ενώσεις του συστήματος Al-Co, δείχνουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο αλουμίνιο και το κοβάλτιο στη στερεά κατάσταση [20]. Συνεπώς, σε ένα ζεύγος στερεάς διάχυσης, αύξηση της ποσότητας του αλουμινίου στο κοβάλτιο, θα έπρεπε να οδηγήσει στο σχηματισμό στρωμάτων αποτελούμενα από τις $AlCo$, Al_5Co_2 , Al_3Co , $Al_{13}Co_4$, Al_9Co_2 . Συνεπώς αναμενόταν μια πολυστρωματική δομή, όπως είχε παρατηρηθεί και στο παρελθόν σε κράμα Al-Co μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε κοβάλτιο [21]. Η απουσία της πολυστρωματικής δομής είναι εμφανής στην εικόνα 5.7 και στη γραμμική στοιχειακή ανάλυση. Οι Abbasi Chianeh et al. [22] δεν παρατήρησαν πολυστρωματική δομή κατά την παρασκευή συνθέτων εν τω γεννάσθαι Al- Al_3Ti . Η αιτιολόγηση του σχηματισμού της Al_3Ti έγκειται στην επιταχυνόμενη διάχυση. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις τους, ο σχηματισμός ενδομεταλλικών ενώσεων συνοδεύεται από τη δημιουργία δυο παραγόντων επιτάχυνσης της διάχυσης: α) το σχηματισμό διεπιφανειών φάσεων, β) το σχηματισμό κενών για τη χαλάρωση του περισσευούμενου όγκου που είναι αποτέλεσμα ανταλλαγής όγκου που λαμβάνει χώρα κατά το σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων (τα κενά είναι γνωστά και ως φαινόμενο Kirkendall, συνέπεια των διαφορετικών ρυθμών διάχυσης ανάμεσα σε δυο διαφορετικά άτομα μετάλλων) [22]. Λόγω της επιταχυνόμενης διάχυσης, ο μετασχηματισμός του ενός αλουμινιδίου σε ένα άλλο θα ήταν πιο επιταχυνόμενη διεργασία σε σχέση με τον άμεσο σχηματισμό αλουμινιδίων από το κοβάλτιο. Έτσι, σαν αποτέλεσμα η παρουσία άλλων αλουμινιδίων του κοβαλτίου πέραν του Al_9Co_2 θα ήταν ασήμαντη.

Στην **Εικόνα 5.6** φαίνεται ξεκάθαρα ότι εντός των σωματιδίων της Al_9Co_2 παρατηρείται πορώδες. Η πιο πιθανή εξήγηση είναι το φαινόμενο Kirkendall [22]. Λόγω της ταχύτερης διάχυσης του αλουμινίου, όλες οι περιοχές δεν καταλαμβάνονται από αντιθέτως- διαχεόμενα άτομα κοβαλτίου. Μια ροή κενών αντίθετα της διεύθυνσης διάχυσης του αλουμινίου λαμβάνει χώρα για να εξισορροπήσει τη διαφορά ανάμεσα στο αλουμίνιο και το κοβάλτιο. Αν δεν υπάρχει αρκετή πλαστική χαλάρωση κατά τη διεργασία της ανταγωνιστικής ροής κενών, οι οπές θα αυξηθούν και θα σχηματίσουν πόρους ή κενά στο στρώμα της αντίδρασης. Το σχηματιζόμενο πορώδες κατά το σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Ti με κωνομεταλλουργία οφείλεται στο φαινόμενο Kirkendall [22-23]. Το πορώδες στη μήτρα αλουμινίου μπορεί να οφείλεται στη διαστολή όγκου λόγω της οξειδωσής της.



Εικόνα 5.6: Μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία.



Εικόνα 5.7: Εικόνα σε μεγαλύτερη μεγέθυνση του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία καθώς και η αντίστοιχη γραμμική στοιχειακή χαρτογράφηση της ενδομεταλλικής ένωσης.

5.1.5 ΠΟΡΩΔΕΣ- ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ- ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co

Στον **Πίνακα 5.1** παρατίθενται ορισμένα δεδομένα σχετικά με τη μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με διαφορετικές μεθόδους, όπως το μικροπορώδες, η σκληρότητα καθώς και η μικροσκληρότητα της μήτρας αλουμινίου. Το κράμα που παρασκευάστηκε με την τεχνική της τήξης τόξου έχει μεγαλύτερη σκληρότητα, λόγω της μεγαλύτερης έκτασης της Al_9Co_2 , της μεγαλύτερης πυκνότητας διεπιφάνειας φάσεων (Al/ Al_9Co_2) ανά μονάδα επιφάνειας, καθώς και λόγω του μηχανισμού σκλήρυνσης με στερεό διάλυμα (υπερκορεσμός Al σε Co). Όσον αφορά τον τελευταίο λόγο, αυτός στοιχειοθετείται περεταίρω από τις μετρήσεις μικροσκληρότητας στη μήτρα αλουμινίου, όπου το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές. Στον αντίποδα, η χαμηλή σκληρότητα του κράματος που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία σε σχέση με εκείνο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου μπορεί να εξηγηθεί από το υψηλό πορώδες που εμφανίζει. Όσο μεγαλύτερο είναι το πορώδες, τόσο λιγότερη είναι η διαθέσιμη στερεή επιφάνεια που θα δεχτεί το φορτίο κατά τη μέτρηση της σκληρότητας [24]. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με κωνομεταλλουργία εμφανίζουν υψηλότερη σκληρότητα σε σχέση με εκείνα που παρασκευάστηκαν με χύτευση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία οξειδίων που σχηματίζονται κατά την παρασκευή. Η μικροσκληρότητα της Al_9Co_2 (570 HV_{0,5}) [21], είναι αρκετά χαμηλότερη σε σχέση με τη μικροσκληρότητα της αλούμινας (2300 HV_{0,5}) [25].

Πίνακας 5.1: Παρατίθενται το μικροπορώδες, η σκληρότητα και η μικροσκληρότητα της μήτρας Al για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), τήξη τόξου (VAM) και κωνομεταλλουργία (PM).

Κράμα	2-D Πορώδες (%)	Σκληρότητα (HB ₁₀)	Μικροσκληρότητα μήτρας Al (HV _{1gf/10s})
Al-7CoCAST	0.50 ± 0.09	42 ± 5	49 ± 2
Al-7CoVAM	0.33 ± 0.07	53 ± 5	57 ± 3
Al-7CoPM	1.49 ± 0.20	47 ± 4	44 ± 1

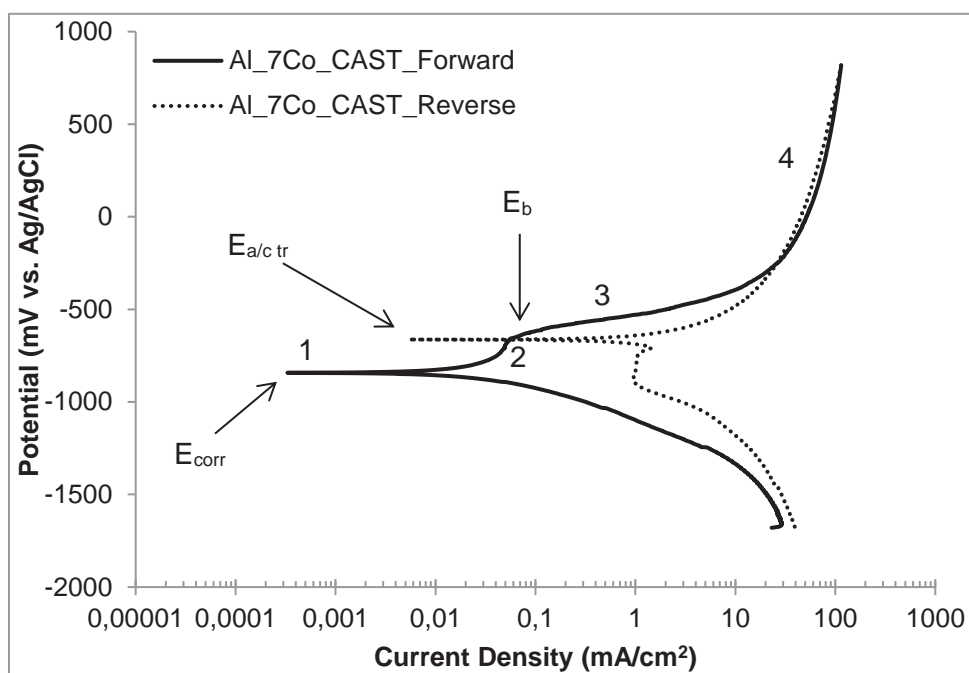
5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

5.2.1 ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ Al-7%Co- ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΑ ΚΡΑΜΑΤΑ

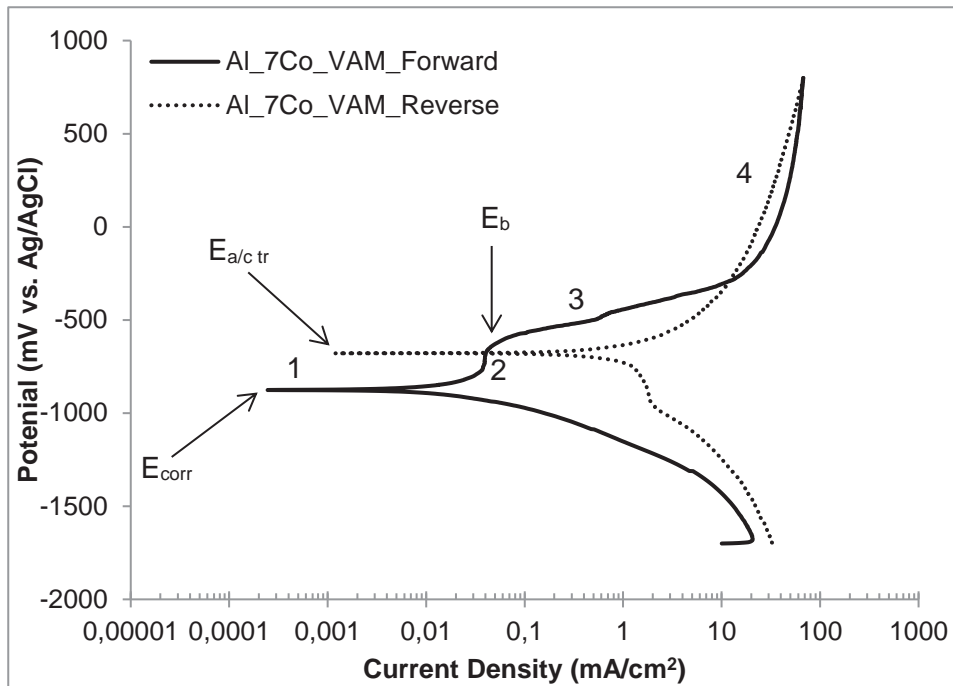
Στα **Διαγράμματα 5.2, 5.3, 5.4** απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, τήξη τόξου και κωνομεταλλουργία σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl. Στο **Διάγραμμα 5.5** απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με διαφορετικές τεχνικές, καθώς και για καθαρό κοβάλτιο. Στο **Διάγραμμα 5.6** απεικονίζονται οι καμπύλες ορθής πόλωσης για το κράμα Al-7 %κ.β. Co και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, τήξη τόξου και κωνομεταλλουργία. Στο **Διάγραμμα 5.7** παρατίθενται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση, τήξη τόξου και κωνομεταλλουργία σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl. Στους **Πίνακες 5.2, 5.3, 5.4** παρουσιάζονται τα βασικά ηλεκτροχημικά μεγέθη για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με διαφορετικές τεχνικές, καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και κοβάλτιο.

Η ομοιότητα τόσο των σχημάτων των καμπυλών πόλωσης (**Διάγραμμα 5.5**), όσο και των ηλεκτροχημικών μεγεθών για το κράμα Al-7 %κ.β. Co (**Πίνακες 5.1, 5.2, 5.3**), ανεξάρτητα από τη μέθοδο παρασκευής, υποδεικνύουν ότι λαμβάνουν χώρα παρόμοιοι μηχανισμοί διάβρωσης. Το ανοδικό κομμάτι στις καμπύλες πόλωσης δε δείχνει τυπική ενεργητική-παθητική συμπεριφορά. Παρόλα αυτά, εμφανίζονται περιοχές όπου ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος μειώνεται ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις (Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου) η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται και ακολουθούν περιοχές έντονης αύξησης της πυκνότητας ρεύματος. Σε αντίθεση, η καμπύλη του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της χύτευσης (**Διάγραμμα 5.6** και **5.7**) εμφανίζει δυναμικό οπών σχεδόν ίσο με το δυναμικό διάβρωσης γεγονός που δείχνει ότι το κράμα είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών ήδη από την καθοδική πόλωση [26]. Είναι σαφές ότι σε αεριζόμενα διαλύματα που περιέχουν ιόντα χλωρίου, η καθοδική αναγωγή του οξυγόνου εντός των ατελειών των επιφανειακών οξειδίων, είναι αρκετή ώστε να αυξήσει το δυναμικό διάβρωσης του αλουμινίου σε τιμές συγκρίσιμες με αυτές του δυναμικού οπών [27]. Με άλλα λόγια, σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου υπό την παρουσία οξυγόνου, το αλουμίνιο πολώνεται αμέσως στο δυναμικό οπών [28-29].

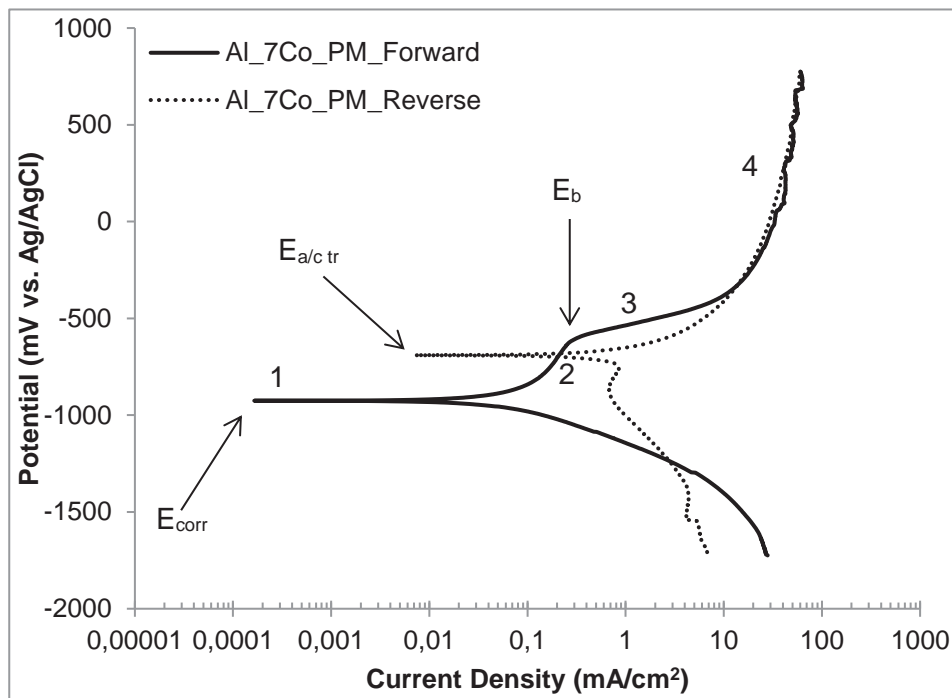
Όσον αφορά το κράμα Al-7 %κ.β. Co, οι αρνητικοί βρόγχοι υστέρησης (η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την ορθή για τις ίδιες τιμές δυναμικού) καθώς και η έντονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά την ορθή πόλωση στην ίδια περιοχή (στάδιο 3), δείχνουν ότι σε αυτό το στάδιο λαμβάνει χώρα διάβρωση οπών. Παρόλα αυτά, ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης γίνεται θετικός σε τιμές σχεδόν ίδιες με το δυναμικό κατάρρευσης ($E_r \approx E_b$). Επιπρόσθετα, το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση ($E_{a/c\ tr}$), είναι κατά αρκετές εκατοντάδες mV πιο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης, γεγονός που δείχνει ότι κατά την ανάστροφη πόλωση στην επιφάνεια του κράματος δημιουργούνται πιο ευγενή προϊόντα διάβρωσης. Έτσι εξάγεται το συμπέρασμα ότι παρότι το κράμα Al-7 %κ.β. Co, ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής, είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών σε διαλύματα που περιέχουν χλωριόντα, η αντίστασή του σε τοπικές μορφές διάβρωσης είναι υψηλή. Σε αντίθεση, η καμπύλη του εμπορικά καθαρού αλουμινίου καθώς και του καθαρού κοβαλτίου (**Διάγραμμα 5.5 και 5.7**), εμφανίζουν ευμεγέθεις αρνητικούς βρόγχους υστέρησης, ενώ η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης δεν τέμνει σε κανένα σημείο την καμπύλη της ορθής πόλωσης.



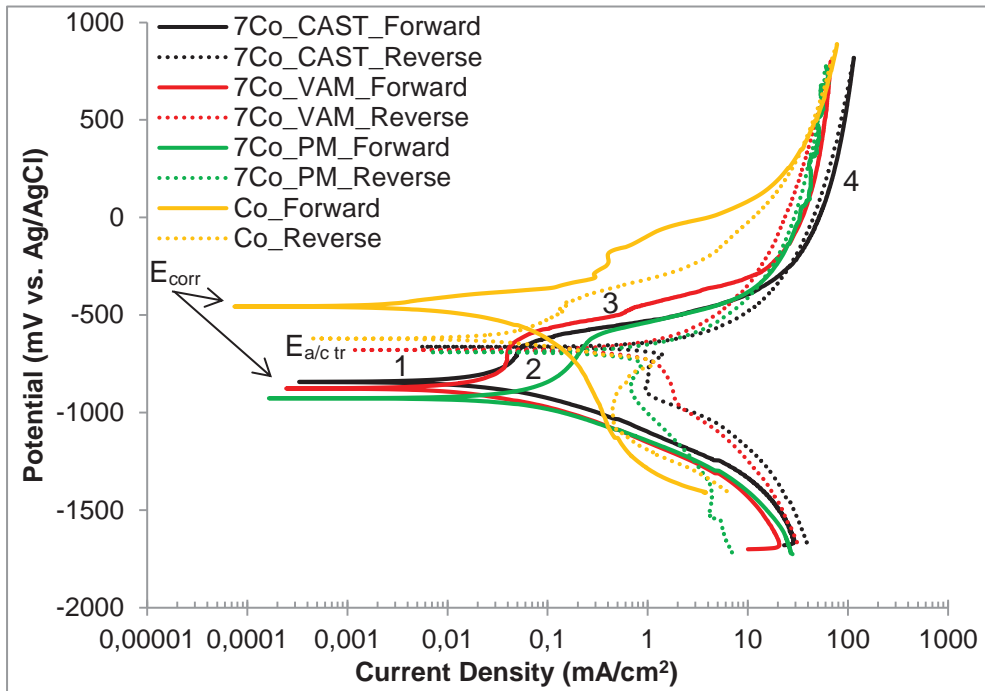
Διάγραμμα 5.2: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-7% κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ. δ.).



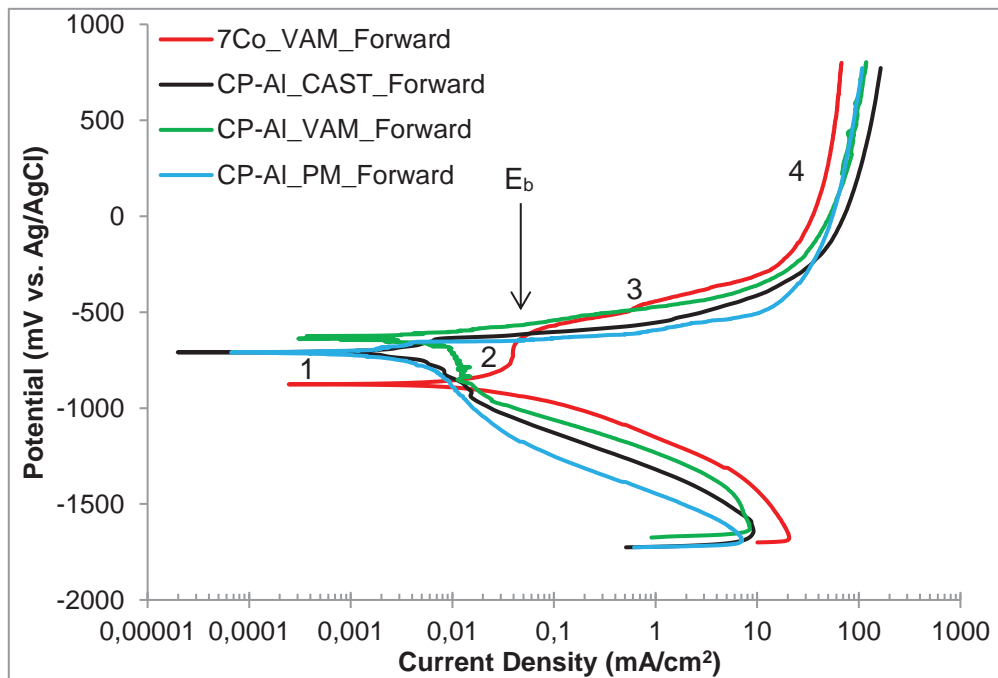
Διάγραμμα 5.3: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-7% κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ. δ.).



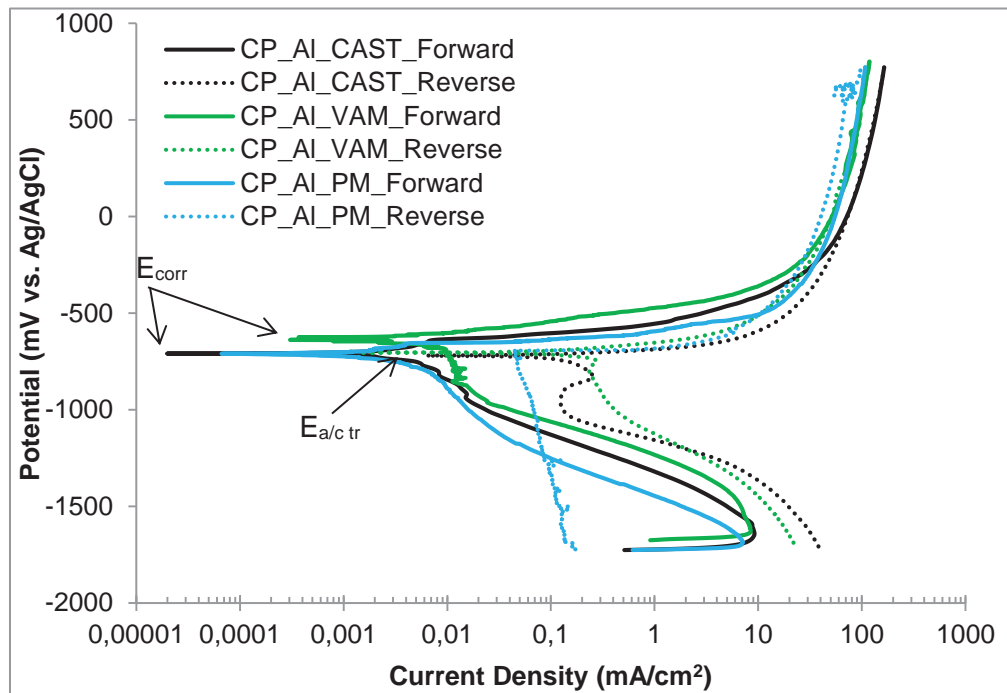
Διάγραμμα 5.4: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-7% κ.β. Co που παρασκευάστηκε με κονομεταλλουργία σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ. δ.).



Διάγραμμα 5.5: Σύγκριση κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), τήξη τόξου (VAM), κονομεταλλουργία (PM) καθώς και καθαρού κοβαλτίου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ. δ.).



Διάγραμμα 5.6: Σύγκριση ορθών καμπυλών πόλωσης του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), τήξη τόξου (VAM) και κονομεταλλουργία (PM) σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ. δ.).



Διάγραμμα 5.7: Σύγκριση κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), τήξη τόξου (VAM), κονομεταλλουργία (PM) σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ. δ.).

Πίνακας 5.2: Ηλεκτροχημικές τιμές για το κράμα Al-7 %κ.β. Co, καθαρό κοβάλτιο καθώς και εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκαν με χύτευση (Cast), τήξη τόξου (VAM), κονομεταλλουργία (PM) σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου. E_{corr} : δυναμικό διάβρωσης, $E_{a/c tr}$: δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, E_{cp} : δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης, E_b : δυναμικό κατάρρευσης. (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	$E_{a/c tr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	E_b (mV vs. Ag/AgCl)	E_{cp} (mV vs. Ag/AgCl)
7Co_CAST	-844 ± 20	-680 ± 5	-666 ± 9	-773 ± 4
7Co_VAM	-826 ± 36	-655 ± 17	-647 ± 12	-722 ± 12
7Co_PM	-890 ± 50	-681 ± 13	-656 ± 6	-782 ± 24
Co	-503 ± 34	-533 ± 37	-209 ± 18	-323 ± 13
CP-AI_CAST	-682 ± 36	-726 ± 12	-628 ± 42	-
CP-AI_VAM	-649 ± 11	-711 ± 18	-578 ± 13	-
CP-AI_PM	-710 ± 14	-694 ± 17	-671 ± 12	-

Πίνακας 5.3: Ηλεκτροχημικές τιμές για το κράμα Al-7 %κ.β. Co, καθαρό κοβάλτιο καθώς και εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκαν με χύτευση (Cast), τήξη τόξου (VAM), κωνομεταλλουργία (PM) σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου. E_{corr} : δυναμικό διάβρωσης, $E_{a/c tr}$: δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, E_{cp} : δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης, E_b : δυναμικό κατάρρευσης. (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	$E_{a/c tr} - E_{corr}$ (mV)	$E_{cp} - E_{corr}$ (mV)	$E_b - E_{cp}$ (mV)	$E_b - E_{corr}$ (mV)
7Co_CAST	164 ± 15	71 ± 16	107 ± 5	177 ± 11
7Co_VAM	171 ± 19	54 ± 24	98 ± 0	179 ± 24
7Co_PM	210 ± 37	108 ± 26	127 ± 18	235 ± 46
Co	-33 ± 3	180 ± 21	114 ± 5	294 ± 16
CP-Al_CAST	-44 ± 24	-	-	54 ± 6
CP-Al_VAM	-62 ± 7	-	-	71 ± 2
CP-Al_PM	16 ± 3	-	-	23 ± 2

Πίνακας 5.4: Ηλεκτροχημικά δεδομένα που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Tafel για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με διαφορετικές τεχνικές, καθαρό κοβάλτιο σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου. (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/decade)	α_c (mV)	r_c^2	ΔE (mV vs. Ag/AgCl)	Δi (mA/cm ²)	i_p (mA/cm ²)
7Co_CAST	0.02 ± 0.001	-166 ± 13	-979 ± 56	0,989 ± 0,005	(-1077) - (-912)	0.16 - 1.15	0.02 ± 0.01
7Co_VAM	0.03 ± 0.001	-140 ± 4	-1022 ± 13	0,992 ± 0.003	(-1021) - (-984)	0.09 - 0.97	0.04 ± 0.01
7Co_PM	0.04 ± 0.001	-159 ± 23	-1109 ± 23	0,991 ± 0.005	(-1131) - (-976)	0.06 - 1.05	0.17 ± 0.02
Co	0.06 ± 0.007	-697 ± 80	1383 ± 85	0,992 ± 0.004	(-1225) - (-650)	0.13 - 1.13	0.39 ± 0,13

5.2.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΩΣΗΣ- ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΜΕ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑΣ

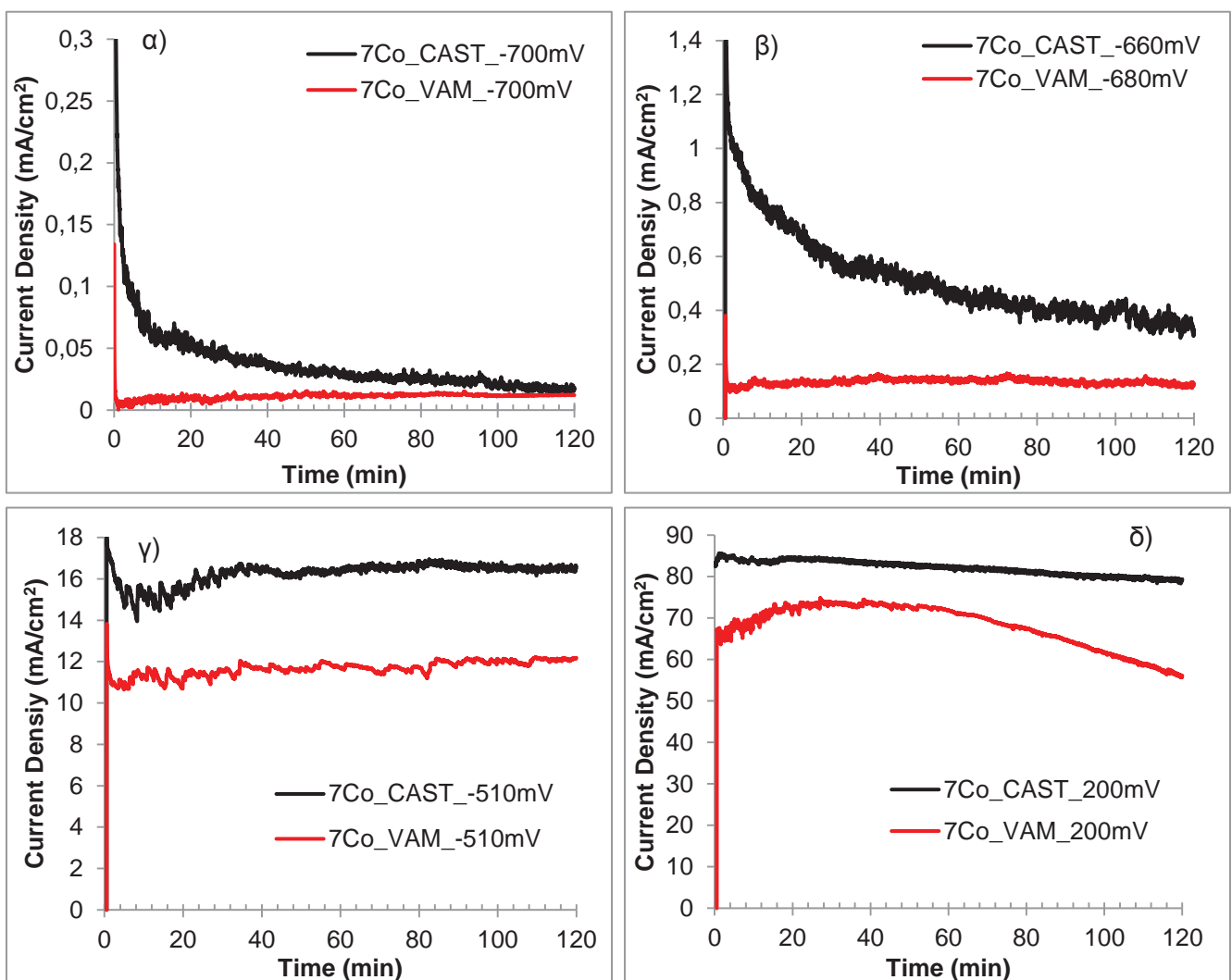
Οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για το κράμα Al-7 %κ.β. Co ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής χωρίζονται σε τέσσερα στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα επιλεκτική διάλυση αλουμινίου στη διεπιφάνεια των φάσεων Al/Al₉Co₂ μιας και η Al₉Co₂ είναι πιο ευγενής σε σχέση με το αλουμίνιο [21]. Πράγματι, όπως φαίνεται και από την εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών των κραμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (**Εικόνα 5.8**), έχει λάβει χώρα επιλεκτική διάβρωση του αλουμινίου. Το στάδιο 2 (**Διάγραμμα 5.8α,β**) όπου λαμβάνει χώρα μείωση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας ρεύματος, σχετίζεται με το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης στη μήτρα αλουμινίου. Πράγματι, οι μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας που έλαβαν χώρα σε δυναμικά που αντιστοιχούν στο στάδιο 2 (**Διάγραμμα 5.8α,β**) επιβεβαιώνουν ότι το στάδιο 2 είναι ένα παθητικό στάδιο. Έτσι, στις καμπύλες χρονοαμπερομετρίας παρατηρείται αρχικά απότομη μείωση της πυκνότητας ρεύματος σε ελάχιστες τιμές, ενώ στη συνέχεια η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αιτιολογηθεί από το σχηματισμό ενός επιφανειακού επιστρώματος του οποίου το πάχος μεγιστοποιείται στο σημείο που η καμπύλη εμφανίζει τη χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος. Στη συνέχεια, το πάχος του φιλμ σταθεροποιείται όπως δείχνει η σταθεροποίηση των καμπυλών χρονοαμπερομετρίας μέχρι το τέλος των μετρήσεων. Παρόλα αυτά, τόσο το χυτό όσο και το κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία, εμφάνισαν σχετικά υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος κατά την ποτενσιοδυναμική πόλωση στο στάδιο 2, οι οποίες είχαν την τάση να αυξάνουν με την αύξηση του δυναμικού. Επιπρόσθετα, στις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας οι τιμές πυκνότητας ρεύματος του χυτού κράματος είναι υψηλότερες σε σχέση με εκείνες του κράματος που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου ιδίως στα πρώτα 40 min των μετρήσεων. Οι υψηλές τιμές ρεύματος κατά την παθητικοποίηση στο στάδιο 2 αιτιολογούνται εάν θεωρηθεί ότι ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα μια ανοδική διεργασία στο χυτό και ιδίως στο κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία κατά το στάδιο αυτό. Η παθητικοποίηση αποδίδεται στο σχηματισμό επιφανειακών επιστρωμάτων του αλουμινίου, όπως φαίνεται από τις πιο αρνητικές τιμές της ελεύθερης ενεργείας σχηματισμού οξειδίων/ υδροξειδίων/ όξυ-υδροξειδίων του αλουμινίου σε σχέση με τις τιμές ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού οξειδίων/ υδροξειδίων/ όξυ-υδροξειδίων του κοβαλτίου [15].

Μετά το στάδιο 2, ακολουθεί το στάδιο 3 (**Διάγραμμα 5.5**) όπου παρατηρείται μια απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά τουλάχιστον δυο τάξεις μεγέθους. Η τοπική διάβρωση της μήτρας αλουμινίου ευθύνεται για το στάδιο αυτό. Αυτή η θεώρηση ενισχύεται από την έντονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά το στάδιο αυτό, καθώς και από το σχηματισμό αρνητικού βρόγχου υστέρησης ανάμεσα στην ορθή και την ανάστροφη καμπύλη.

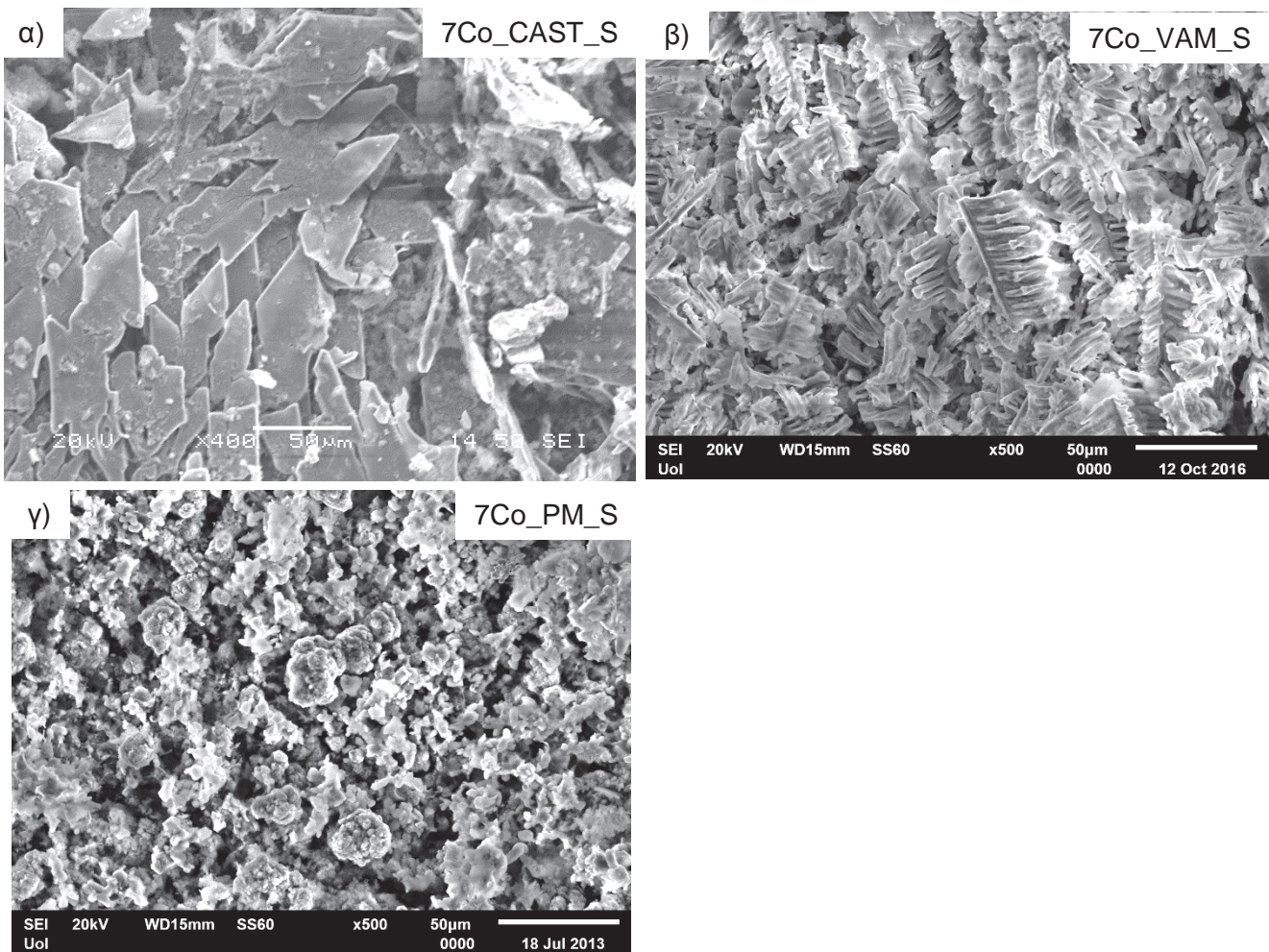
Επιπρόσθετα, τα δυναμικά κατάρρευσης και για τα τρία κράματα είναι σχεδόν όμοια με το δυναμικό κατάρρευσης του εμπορικά καθαρού αλουμινίου (**Πίνακας 5.2**). Η μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικό ίσο με $-510 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ (**Διάγραμμα 5.8γ**) στο μέσον δηλαδή του σταδίου 3 είναι μια ακόμη ένδειξη. Έτσι, οι αρχικά υψηλές τιμές ρεύματος της μέτρησης χρονοαμπερομετρίας μπορούν να αποδοθούν στην έναρξη και διάδοση οπών, ενώ στη συνέχεια, η πυκνότητα ρεύματος πέφτει σε χαμηλότερες τιμές, ενδεικτικό της απόθεσης ασταθών προϊόντων διάβρωσης στις οπές. Οι επακόλουθες αυξομειώσεις της πυκνότητας ρεύματος υποδεικνύουν ότι σχηματίζονται και επαναπαθητικοποιούνται οπές στην επιφάνεια του δείγματος. Μια ακόμα ένδειξη για τη διάβρωση της μήτρας κατά το στάδιο 3 είναι η παρατήρηση χαραγών στη μήτρα αλουμινίου στη διεπιφάνεια των φάσεων $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ (**Εικόνα 5.10γ**). Ένας πιθανός μηχανισμός διάβρωσης κατά το στάδιο 3, σύμφωνα με τη θεωρία του Foley είναι ο εξής: μόλις τα ιόντα χλωρίου προσροφηθούν στην αλούμινα που έχει σχηματιστεί στην επιφάνεια των δειγμάτων, στη διεπιφάνεια των $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ δημιουργείται ένα ενεργό κέντρο. Στη συνέχεια, η προσρόφηση οδηγεί σε επιταχυνόμενη λέπτυνση του επιστρώματος. Μόλις το επιστρώμα γίνει αρκούντως λεπτό, ο ηλεκτρολύτης διαβρώνει επιλεκτικά το εκτιθέμενο αλουμίνιο, προκαλώντας διάλυσή του στη διεπιφάνεια των φάσεων $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$ (λόγω του γεγονότος ότι η Al_2O_3 είναι πιο ευγενής από το Al). Στην αρχή δημιουργούνται μικρές οπές, οι οποίες στη συνέχεια εξελίσσονται σε χαραγές στη διεπιφάνεια των $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$.

Το στάδιο 4 (**Διάγραμμα 5.8δ**) χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος. Έτσι φαίνεται ότι το στάδιο αυτό οφείλεται είτε σε συγκέντρωση διαλυμένων κατιόντων στον ανολύτη είτε στην εναπόθεση ασταθών προϊόντων στις οπές/χαραγές. Κατά την εξέταση των διαβρωμένων επιφανειών (**Εικόνα 5.10δ,ε,στ**) μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικό που αντιστοιχεί στο στάδιο 4 ($200 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$), εντοπίστηκαν εναποθέσεις προϊόντων διάβρωσης μεγάλου πάχους. Οι εναποθέσεις αυτές οφείλονται εν μέρει και στην παθητικοποίηση της Al_2O_3 . Όπως φαίνεται και από την καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης (**Διάγραμμα 5.5**), η ψευδοπαθητικοποίηση Co ξεκινά σε ανοδικά δυναμικά κοντά σε δυναμικά που αντιστοιχούν στο στάδιο 4. Πράγματι, η παρουσία οξυγόνου στην Al_2O_3 κατά την εξέταση της με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (**Εικόνα 5.10ε,στ**) μετά από χρονοαμπερομετρία στα $200 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ δείχνει ότι η παθητικοποίηση της Al_2O_3 συνεισφέρει στο στάδιο 4, όπου η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται. Επιπρόσθετα, οι Alarcon- Villaseka et al. έδειξαν τόσο με την χρήση πειραματικών μεθόδων όσο και με την χρήση υπολογιστικών μεθόδων, ότι κατά την επαφή με ηλεκτρολύτη η Al_2O_3 οξειδώνεται [30]. Σε προηγούμενες ερευνητικές προσπάθειες ταυτοποιήθηκαν στην επιφάνεια κραμάτων Al-Co περίπλοκες δομές οξειδίων του αλουμινίου και του κοβαλτίου που αποτελούνταν από μίγματα υδροξειδίων της αλούμινας (μπαγιερίτης $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, γιββσίτης $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, διάσπορος $\gamma\text{-AlOOH}$ και βαϊμίτης $\gamma\text{-AlOOH}$), καθώς και οξείδια/ όξυ-υδροξείδια του κοβαλτίου (Co_3O_4 , CoO , CoOOH) [15].

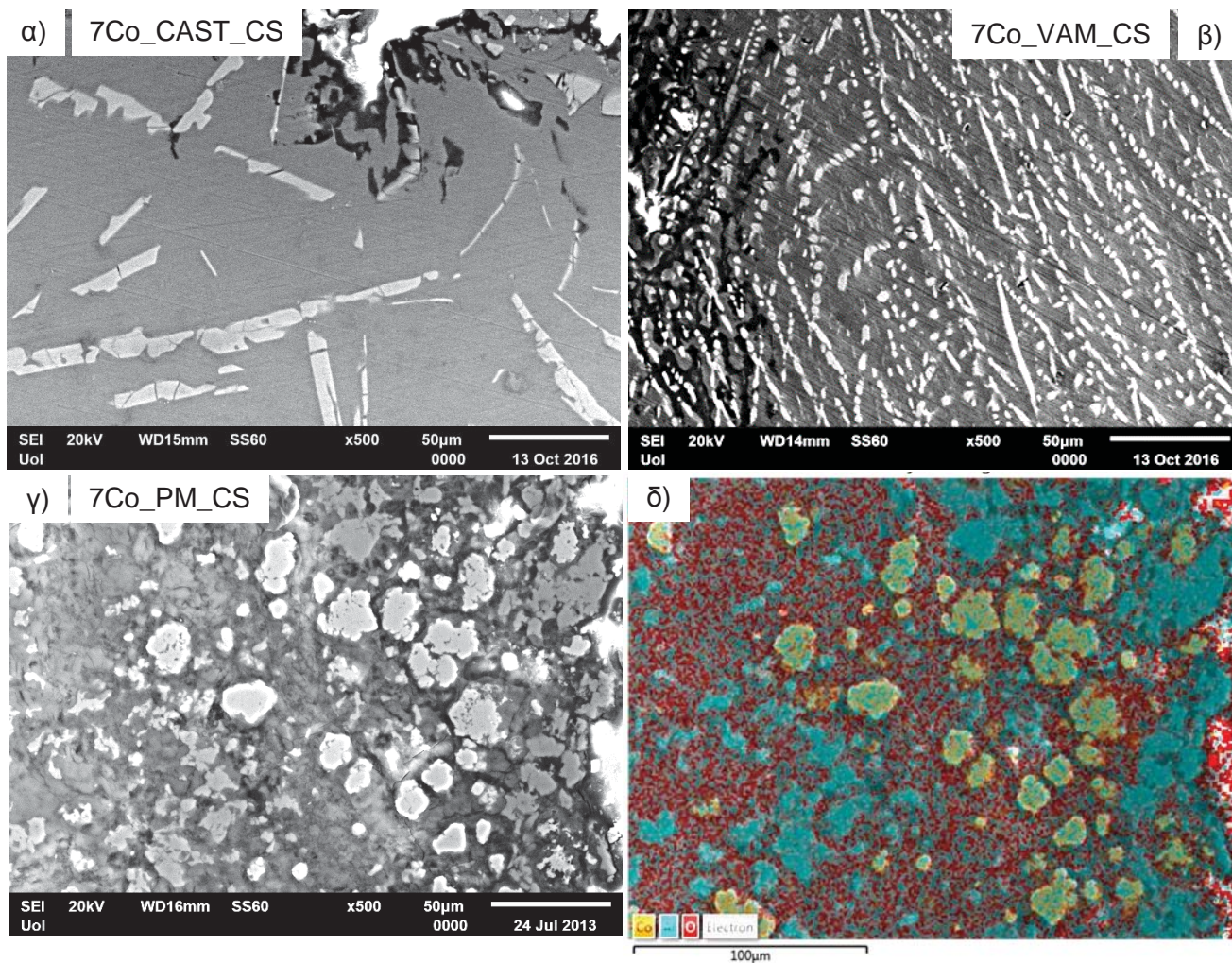
Ο θετικός βρόγχος υστέρησης που παρατηρείται κατά το στάδιο 4 (**Διάγραμμα 5.5**) δείχνει ότι τα κράματα προστατεύονται επαρκώς από τα επιφανειακά προϊόντα που δημιουργούνται. Παρόλα αυτά, η υστέρηση γίνεται αρνητική μόλις η ανάστροφη πόλωση φτάσει σε δυναμικά που αντιστοιχούν στο στάδιο 3 όπου λαμβάνει χώρα αναδιάλυση των ασταθών επιφανειακών προϊόντων και επανενεργοποίηση των οπών/ χαραγών. Η ανάστροφη πόλωση τέμνει την ορθή σε ένα δυναμικό πολύ κοντά στο δυναμικό κατάρρευσης ($E_r \approx E_b$), όπως φαίνεται και στις καμπύλες πόλωσης, γεγονός που δείχνει ότι τα εξεταζόμενα κράματα επιδεικνύουν υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης.



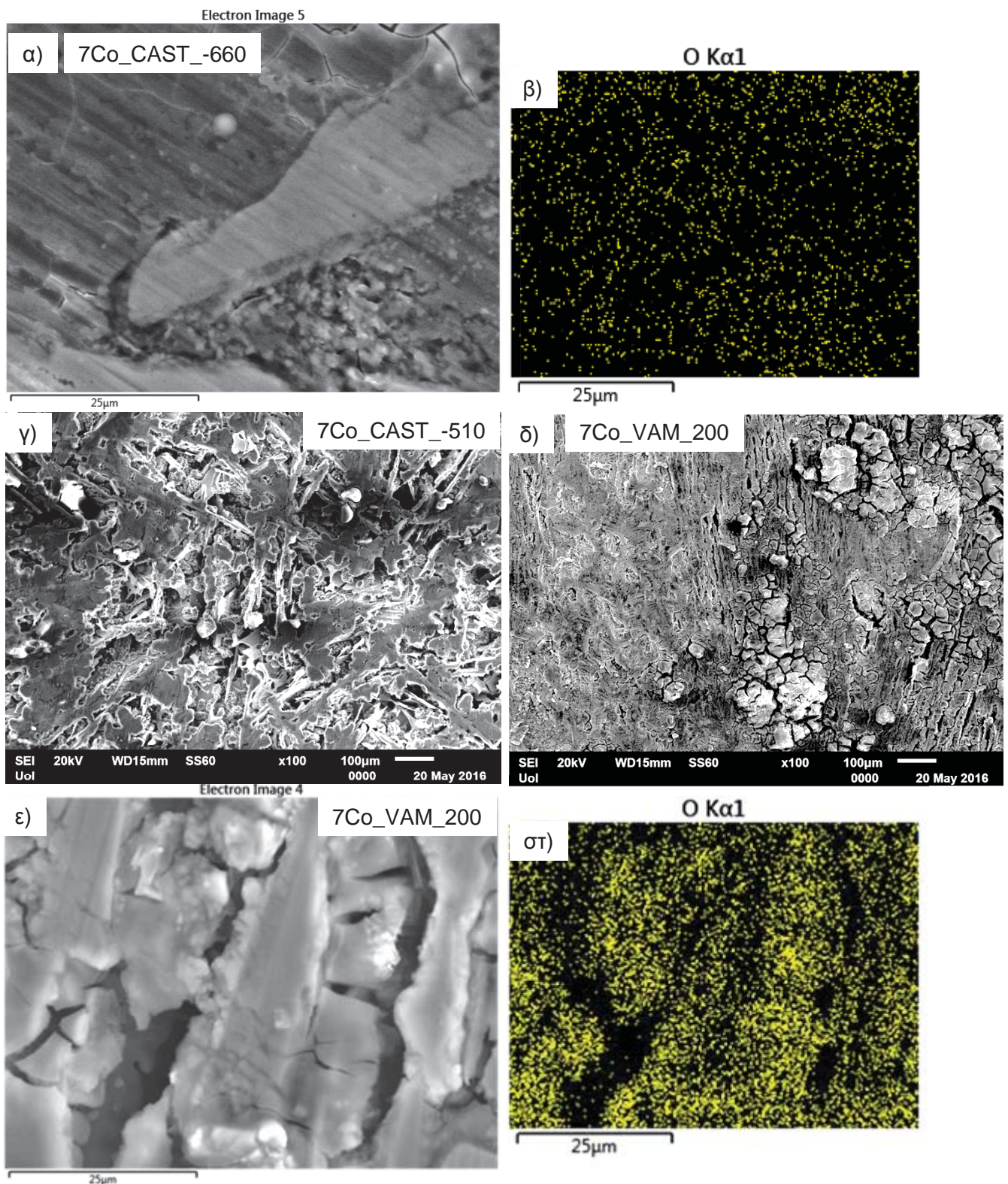
Διάγραμμα 5.8: Μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.) για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), πήξη τόξου (VAM): α) μέσον του σταδίου 2 (-700 mV vs. Ag/AgCl), β) τέλος του σταδίου 2 (-660 mV και -680 mV vs. Ag/AgCl), γ) στάδιο 3 (-510 mV vs. Ag/AgCl), δ) στάδιο 4 (200mV vs. Ag/AgCl).



Εικόνα 5.8: Διαβρωμένες επιφάνειες μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.) για: α) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία.



Εικόνα 5.9: Τομές των διαβρωμένων επιφανειών μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.) για: α) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ), δ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία καθώς και στοιχειακή χαρτογράφηση.



Εικόνα 5.10: Διαβρωμένες επιφάνειες μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.) για: α),β) Al-7 %β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση στα -660 mV vs. Ag/AgCl και στοιχειακή χαρτογράφηση (στάδιο 2), γ) Al-7 %β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση στα -510 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 3), δ) Al-7 %β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου στα 200 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4), ε), στ) Al-7 %β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου στα 200 mV vs. Ag/AgCl και στοιχειακή χαρτογράφηση (στάδιο 4).

5.2.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΣΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co

Παρατηρώντας τα δυναμικά διάβρωσης (**Πίνακας 5.2**) γίνεται αντιληπτό ότι τα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση και τήξη τόξου εμφανίζουν παρόμοιες τιμές γεγονός που αποδίδεται στο ότι και τα δυο κράματα αποτελούνται από τη μήτρα αλουμινίου και την ενδομεταλλική ένωση Al_9Co_2 . Το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης σε σχέση με το χυτό κράμα, γεγονός που δύναται να αποδοθεί στη διάλυση στη μήτρα αλουμινίου ποσότητας κοβαλτίου. Το κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία εμφανίζει το χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης, αν και βρίσκεται εντός των ορίων του στατιστικού σφάλματος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την ύπαρξη οξειδίων στο κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία, θα αναμενόταν αύξηση στο δυναμικό διάβρωσης του κράματος. Παρόλα αυτά, άλλοι παράγοντες όπως το μέγεθος των κόκκων, οι παραμένουσες τάσεις, οι δομικές ατέλειες, η επιφανειακή ενέργεια, είναι δυνατόν να επηρεάσουν το δυναμικό διάβρωσης. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι οι τάσεις (είτε από ασκούμενα φορτία, είτε παραμένουσες) μπορεί να επηρεάσουν τη φύση, το ρυθμό και την κατανομή των αντιδράσεων της διάβρωσης με πολλούς τρόπους. Ένας τέτοιος τρόπος είναι η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας του μεταλλικού συστήματος, που μπορεί να οδηγήσει σε μετατόπιση του ηλεκτροχημικού δυναμικού σε μια πιο ενεργή διεύθυνση [28]. Το πορώδες και τα οξείδια, μπορούν να δράσουν σε συγκεντρωτές τάσεων σε κράματα που παρασκευάστηκαν με κωνομεταλλουργία [31], ενώ είναι γενικά αποδεκτό ότι τα εγκλείσματα οξειδίων προκαλούν εφελκυστικές παραμένουσες τάσεις [32].

Παρατηρώντας τον **Πίνακα 5.4**, φαίνεται ότι το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει ελαφρώς χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση και κωνομεταλλουργία. Επιπρόσθετα, η καμπύλη πόλωσης (**Διάγραμμα 5.5**) για το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου αντιστοιχεί σε χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με τα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση και κωνομεταλλουργία. Η ελαφρώς βραδύτερη κινητική της διάβρωσης για το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε σχέση με τα κράματα που παρασκευάστηκαν με τις άλλες τεχνικές μπορεί να αποδοθεί: α) στο χαμηλότερο πορώδες ιδίως σε σχέση με το κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία, β) στη διάλυση ποσότητας κοβαλτίου εντός της μήτρας αλουμινίου γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της έντασης του μικρογαλβανικού φαινομένου ανάμεσα σε Al, Al_9Co_2 , γ) στην πιο ομοιόμορφη και εκλεπτυσμένη κατανομή της Al_9Co_2 . Σχετικά με τον τρίτο λόγο, η ομοιόμορφη κατανομή της Al_9Co_2 οδηγεί σε αυξημένο λόγο επιφάνειας ανόδου (Al) προς επιφάνεια καθόδου (Al_9Co_2) σε μικροκλίμακα και άρα σε σχετικά χαμηλό ρυθμό διάβρωσης. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση του κράματος που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, το πυκνό δίκτυο της ενδομεταλλικής

ένωσης αποτελεί έναν πιο αποτελεσματικό φραγμό στην εισχώρηση του ηλεκτρολύτη μέσω του διαλυμένου αλουμινίου σε σχέση με το λιγότερο πυκνό και πιο ψαθυρό δίκτυο που σχηματίζει η ενδομεταλλική ένωση στην περίπτωση του χυτού κράματος (**Εικόνα 5.8α,β**).

Το κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης κυρίως λόγω του πορώδους και της οξειδωσής του. Το διασυνδεδεμένο πορώδες οδηγεί τον ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό του δείγματος. Επίσης, το ακανόνιστο πορώδες οδηγεί σε διαδρομές με υψηλή περιεκτικότητα πόρων, οι οποίες αποτελούν προτιμητέες περιοχές συγκέντρωσης τάσης [33]. Η οξειδωση μειώνει την αντίσταση σε διάβρωση: α) εισαγάγει εφελκυστικές τάσεις στη διεπιφάνεια οξειδίου/ αλουμινίου (λόγω της διαστολής όγκου που εμφανίζει το αλουμίνιο που οξειδώνεται), β) αυξάνει το πορώδες, γ) αυξάνει τη διεπιφάνεια φάσεων ανά μονάδα επιφανείας και τον αριθμό των μικρογαλβανικών κελιών (επιπρόσθετα γαλβανικά κελιά: Al/Al_2O_3 , Al_2O_3/Al_9Co_2). Επιπλέον, παρατηρείται μια ανομοιόμορφη κατανομή των συσσωματωμάτων της Al_9Co_2 στη μήτρα του αλουμινίου. Έτσι το μέρος της μήτρας με την υψηλότερη συγκέντρωση Al_9Co_2 παρουσιάζει μειωμένη αγωγιμότητα και είναι δυνατόν να δρα ως μια μεγάλη κάθοδος οδηγώντας έτσι σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης.

Σε κάθε περίπτωση, το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου δεν εμφανίζει σημαντικά χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης σε σχέση με τα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση και κωνομεταλλουργία. Φαίνεται ότι η μείωση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης για τους λόγους που αναφέρθηκαν άνωθεν εξισορροπείται από μια ταυτόχρονη διεργασία που αυξάνει την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης λόγω του μεγάλου αριθμού διεπιφανειών Al/Al_9Co_2 ανά μονάδα επιφανείας.

Παρατηρώντας τον **Πίνακα 5.4** και το **Διάγραμμα 5.5** φαίνεται ότι το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος κατά το παθητικό στάδιο 2. Το πυκνό δίκτυο ενδομεταλλικών ενώσεων που κατανέμεται ομοιόμορφα εντός της μήτρας αλουμινίου οδηγεί στο σχηματισμό πιο ομοιογενών επιφανειακών επιστρωμάτων. Η ομοιογένεια των επιφανειακών επιστρωμάτων φαίνεται από: α) τις σχετικά χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και τη σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος κατά το στάδιο 2 στην ποτενσιοδυναμική πόλωση (**Διάγραμμα 5.5**), β) τις πολύ χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας στα δυναμικά που αντιστοιχούν στο στάδιο 2 (**Διάγραμμα 5.8α,β**), γ) οι σχετικά χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας στο δυναμικό που αντιστοιχεί στο στάδιο 4 (**Διάγραμμα 5.8δ**).

Το κράμα που παρασκευάστηκε με κωνομεταλλουργία εμφάνισε τις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος κατά το στάδιο 2, γεγονός που δείχνει ότι έχει το λιγότερο ομοιογενές παθητικό επίστρωμα, ενδεικτικό της χαμηλής ομοιογένειας της μικροδομής.

Όπως προαναφέρθηκε, είναι πιθανόν να έλαβε χώρα μια διεργασία ανοδικής δραστηριότητας κατά το στάδιο 2 στα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση και κυρίως με κονεομεταλλουργία. Η ύπαρξη αυτής της ανοδικής διεργασίας φαίνεται από: α) τις σχετικά υψηλές τιμές κατά το στάδιο 2 στις ποτενσιοδυναμικές πολώσεις (**Διάγραμμα 5.5**), β) τις αυξομειώσεις της πυκνότητας ρεύματος και τις σχετικά υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος κατά τα σαράντα πρώτα λεπτά της μέτρησης χρονοαμπερομετρίας για το χυτό κράμα σε δυναμικό ίσο με $-700 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ (**Διάγραμμα 5.8α**), γ) το γεγονός ότι κατά το στάδιο 2 των ανοδικών ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης, τόσο το χυτό όσο και το κράμα που παρασκευάστηκε με κονεομεταλλουργία δεν εμφανίζουν σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος αλλά αυτή συνεχίζει και αυξάνεται.

Όσον αφορά το χυτό κράμα, ο κύριος λόγος αυτής της ταυτόχρονης ανοδικής δραστηριότητας στο στάδιο 2 κατά την ποτενσιοδυναμική πόλωση είναι η παρουσία διαφόρων επιπλέον μικρογαλβανικών κελιών, πέραν του κυρίου $\text{Al/Al}_9\text{Co}_2$: α) γαλβανικό κελί ανάμεσα σε $\text{Al}_3(\text{Fe,Co})$ και Al στο ευτηκτικό μικροσυστατικό $\text{Al}_3(\text{Fe,Co})/\text{Al}$, β) γαλβανικό κελί ανάμεσα στο ευτηκτικό μικροσυστατικό $\text{Al}_3(\text{Fe,Co})/\text{Al}$ και την παρακείμενη μήτρα Al , γ) γαλβανικό κελί ανάμεσα στην ευτηκτική $\text{Al}_9(\text{Co,Fe})_2$ και το παρακείμενο Al , δ) γαλβανικά κελιά ανάμεσα στις περιοχές με υψηλή συγκέντρωση τάσεων (κοντά σε μικρορωγμές, πόρους και στις μυτερές άκρες της ευτηκτικής $\text{Al}_9(\text{Co,Fe})_2$) και σε περιοχές με χαμηλότερη συγκέντρωση τάσεων.

Σχετικά με το κράμα που παρασκευάστηκε με κονεομεταλλουργία, μια άλλη εξήγηση για την παράλληλη ανοδική δραστηριότητα που οδηγεί στη χαμηλότερη παθητικοποίηση σε σχέση με τις άλλες τεχνικές παρασκευής σχετίζεται με το ασθενές και μη συνεχές επίστρωμα στη διεπιφάνεια πόρων/ αλουμινίου και οξειδίου/ αλουμινίου. Η ύπαρξη γαλβανικών κελιών ανάμεσα στις περιοχές με υψηλή συγκέντρωση τάσεων (πορώδες, εγκλείσματα, δευτερογενείς φάσεις κ.α.) και σε περιοχές με χαμηλότερη συγκέντρωση τάσεων καθώς και ανάμεσα σε οξειδία και αλουμίνιο είναι μια ακόμη πιθανή εξήγηση της ανοδικής διεργασίας κατά το στάδιο 2.

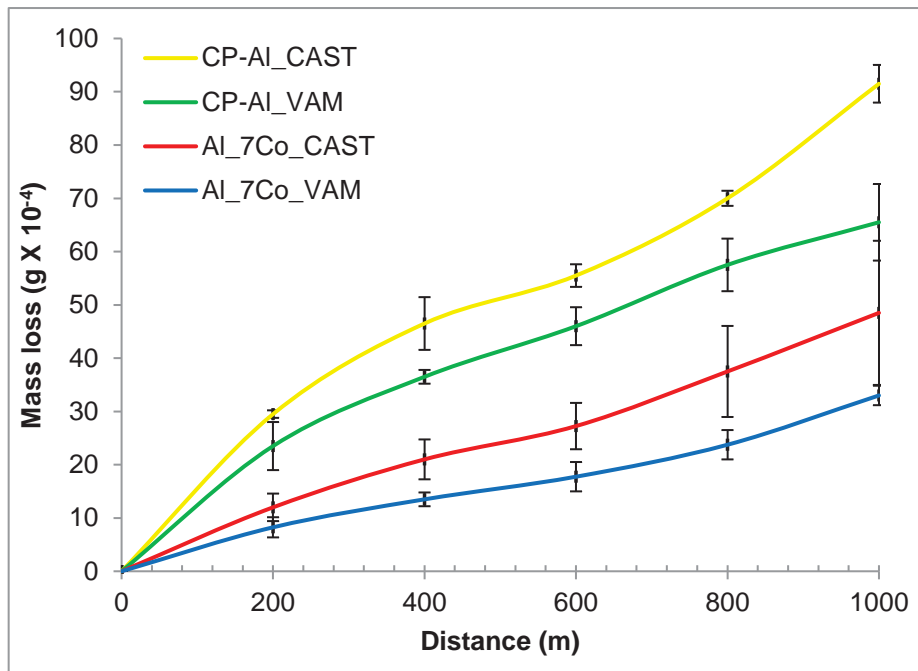
Με άλλα λόγια, η πυκνότητα ρεύματος που καταγράφεται κατά το στάδιο 2 είναι αποτέλεσμα ενεργών και παθητικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα λόγω της ποικιλίας των χαρακτηριστικών της μικροδομής των εξεταζόμενων κραμάτων. Έτσι, όσο πιο πολύπλοκη και λιγότερο ομοιόμορφη είναι η μικροδομή (πορώδες, εγκλείσματα, δευτερογενείς φάσεις, ακανόνιστη κατανομή φάσεων) τόσο περισσότεροι τύποι γαλβανικών κελιών παρουσιάζονται και άρα πιο διαφορετικά τα δυναμικά στα οποία οι διάφορες διεργασίες της διάβρωσης λαμβάνουν χώρα. Η **Εικόνα 5.9γ,δ** εμφανίζει ένα τέτοιο παράδειγμα μη ομοιογενούς κατανομής της μικροδομής που έχει οδηγήσει σε περιοχές που έχουν επηρεαστεί διαφορετικά από τη διάβρωση. Ένα μεγάλο τμήμα αλουμινίου κοντά στην επιφάνεια φαίνεται να έχει παραμείνει χωρίς σημάδια οξειδωσης, ενώ οι περιοχές του αλουμινίου πιο κάτω από την επιφάνεια εμφανίζονται οξειδωμένες. Έτσι φαίνεται, ότι οι διάφορες περιοχές του δείγματος

δεν έχουν διαβρωθεί ταυτόχρονα με τις ίδιες διεργασίες διάβρωσης λόγω των διαφορών που εμφανίζονται στη μικροδομή. Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 5.9γ**, ο ηλεκτρολύτης έχει εισχωρήσει στο εσωτερικό του δείγματος διαμέσω των ορίων των συσσωματωμάτων Al ή/και των συσσωματωμάτων Al_3Co_2 , διαλύοντας το αλουμίνιο γύρω από τα συσσωματώματα αλουμινίου και τα συσσωματώματα της Al_3Co_2 .

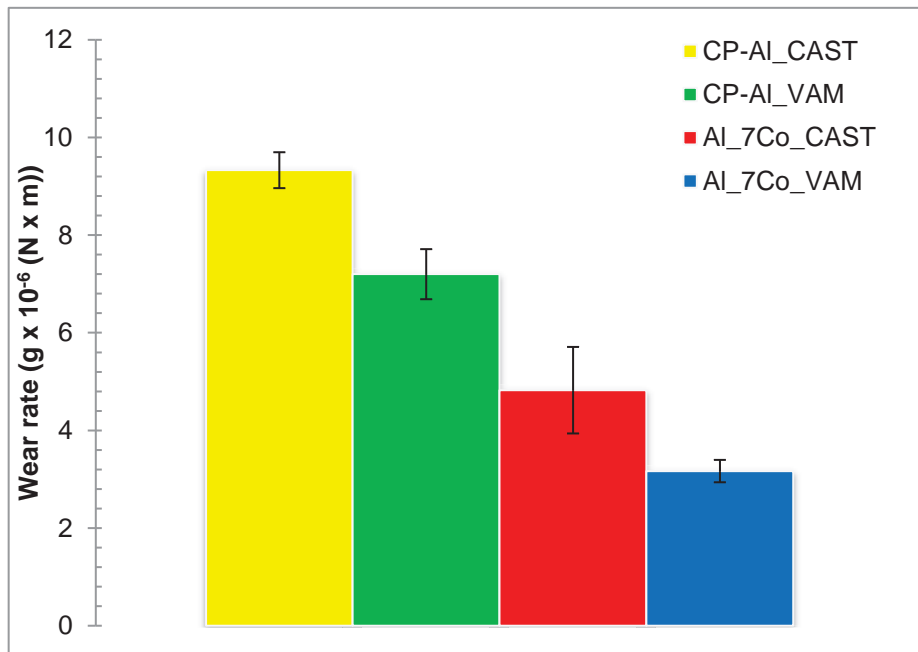
5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co

5.3.1 ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ

Στο **Διάγραμμα 5.9** απεικονίζονται οι καμπύλες απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα κράματα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκαν με χύτευση και τήξη τόξου καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τις ίδιες μεθόδους. Παρατηρείται ότι η απώλεια μάζας αυξάνεται με την απόσταση ολίσθησης όπως έχει παρατηρηθεί σε δημοσιευμένες εργασίες [34-37]. Καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνει, η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στο τριβοζεύγος αυξάνει λόγω της παραμόρφωσης των ατελειών που δημιουργήθηκαν από την πλαστική παραμόρφωση της μήτρας. Επιπρόσθετα, η διάδοση ρωγμών επίσης αυξάνει λόγω κόπωσης όπως θα αναλυθεί περαιτέρω στη συνέχεια. Στις μεγαλύτερες αποστάσεις ολίσθησης, η θερμοκρασία των επιφανειών που έρχονται σε επαφή αυξάνει και έχει σαν αποτέλεσμα τη μαλάκυνση της μήτρας και άρα πιο έντονη παραμόρφωση. Είναι φανερό ότι τα κράματα Al-Co εμφανίζουν χαμηλότερη απώλεια μάζας, καθώς και χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς (**Διάγραμμα 5.10**) σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Είναι επίσης εμφανές ότι τα κράματα που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με τα κράματα που παρασκευάστηκαν με χύτευση.



Διάγραμμα 5.9: Απεικόνιση της απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση (Al_7Co_CAST), τήξη τόξου (Al_7Co_VAM) καθώς και εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (CP-Al_CAST) και τήξη τόξου (CP-Al_VAM).



Διάγραμμα 5.10: Ρυθμοί φθοράς για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση (Al_7Co_CAST), τήξη τόξου (Al_7Co_VAM) καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (CP-Al_CAST) και τήξη τόξου (CP-Al_VAM).

5.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΦΑΣΗΣ Al_9Co_2 ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ $Al-7\%Co$

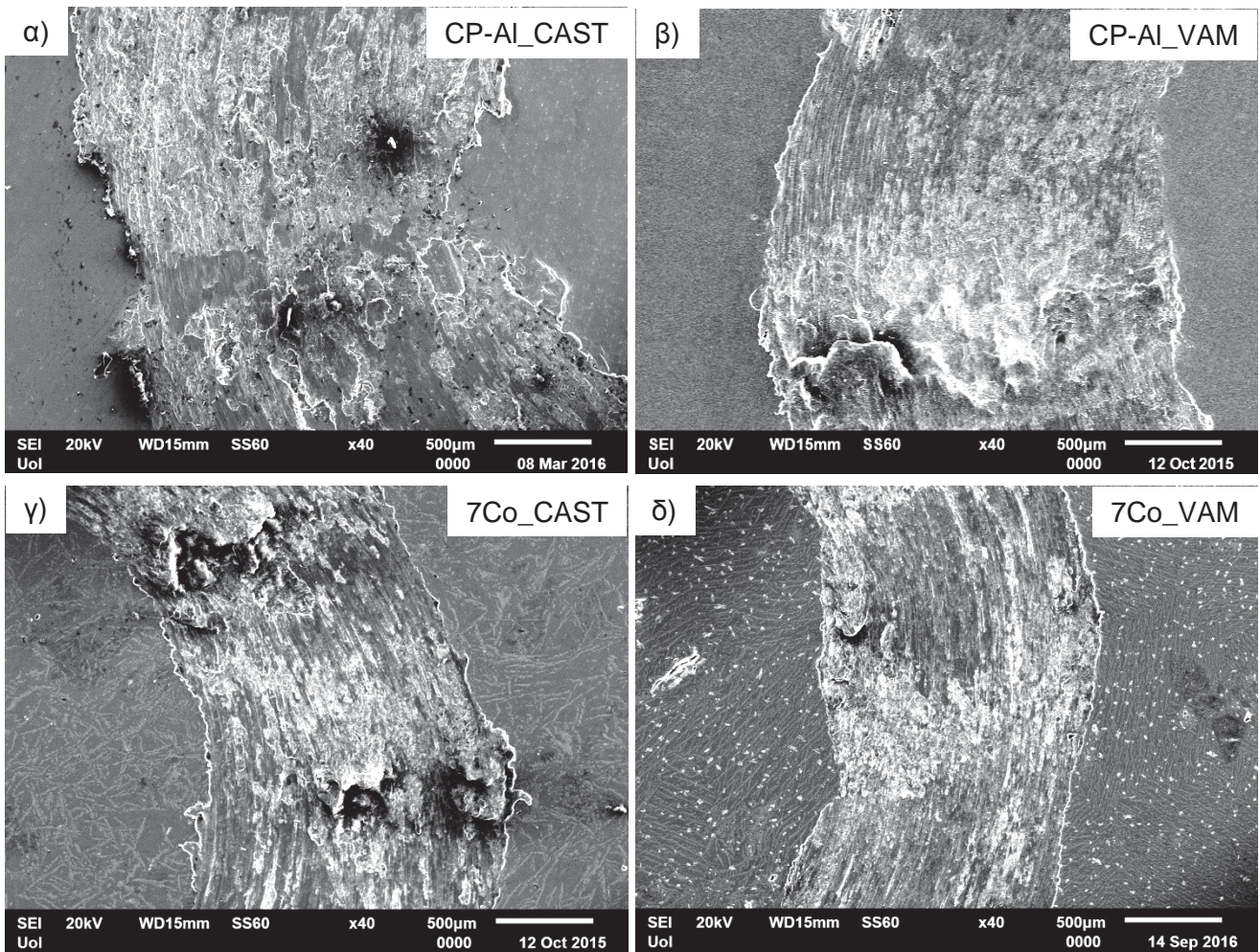
Η μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά που εμφανίζουν τα κράματα $Al-7\%κ.β. Co$ σε σύγκριση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο αποδίδεται κυρίως στην ισχυροποιητική δράση της διεσπαρμένης Al_9Co_2 , η οποία λόγω της υψηλής της σκληρότητας, καθυστερεί την εξέλιξη της πλαστικής παραμόρφωσης. Πιο αναλυτικά, τα σωματίδια της Al_9Co_2 αναστέλλουν/ καθυστερούν τη διάδοση ρωγμών λόγω πλαστικής παραμόρφωσης στη μήτρα με τους εξής μηχανισμούς: α) μειώνουν τη μεταφορά φορτίου στη μήτρα (κυρίως τα αδρομερή σωματίδια) και έτσι μειώνεται το φορτίο που επιβάλλεται στη μήτρα και στα πιο λεπτομερή σωματίδια [2], β) δρουν πιο πολύ σαν παράγοντες ενίσχυσης της μήτρας παρά σαν παράγοντες επιμερισμού του φορτίου, κυρίως όσον αφορά τα μικρότερα σωματίδια, μέσω της ενίσχυσης τύπου Orowen (για τα υπομικροσκοπικά σωματίδια), ενίσχυση διαταραχών, ενίσχυση με κατακρήμνιση γ) μειώνουν την περιοχή άμεσης επαφής μήτρας αντιμαχόμενου σώματος, δ) προσδίδουν θερμική σταθερότητα στη μήτρα καθυστερώντας φαινόμενα θερμικής χαλάρωσης, ε) ενισχύουν το επίστρωμα οξειδίων και άρα αυξάνουν το κρίσιμο επίστρωμα οξειδίου κατά τη θραύση κατά την οξειδωτική φθορά (αφορά κυρίως τα λεπτομερή σωματίδια) [38-40]. Όσον αφορά το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, ο μηχανισμός ενίσχυσης με σχηματισμό στερεού διαλύματος κοβαλτίου στη μήτρα αλουμινίου πιθανόν να έχει ευεργετική δράση στην ενίσχυση της αντίστασης σε φθορά του κράματος, λόγω αύξησης της σκληρότητας της μήτρας.

Κατά τη σύγκριση των ιχνών φθοράς, όπως αυτά απεικονίζονται στην **Εικόνα 5.11** φαίνεται ότι το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο έχει υποστεί πολύ πιο έντονη πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με τα μελετώμενα κράματα $Al-7\%κ.β. Co$. Αυτή η παρατήρηση βασίζεται στα εξής χαρακτηριστικά του ίχνους φθοράς του εμπορικά καθαρού αλουμινίου: α) πιο έντονη μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων» σε σχέση με την ανακούφιση της φθαρμένης επιφάνειας και πιο μεγάλος λόγος πλάτους «λόφου» προς πλάτος «κοιλιάδας», β) πιο πλατύ ίχνος φθοράς, γ) πιο τραχύ προφίλ στα άκρα του ίχνους φθοράς. Συνεπώς συνάγεται ότι τα σωματίδια της Al_9Co_2 πράγματι περιόρισαν την πλαστική ροή υλικού.

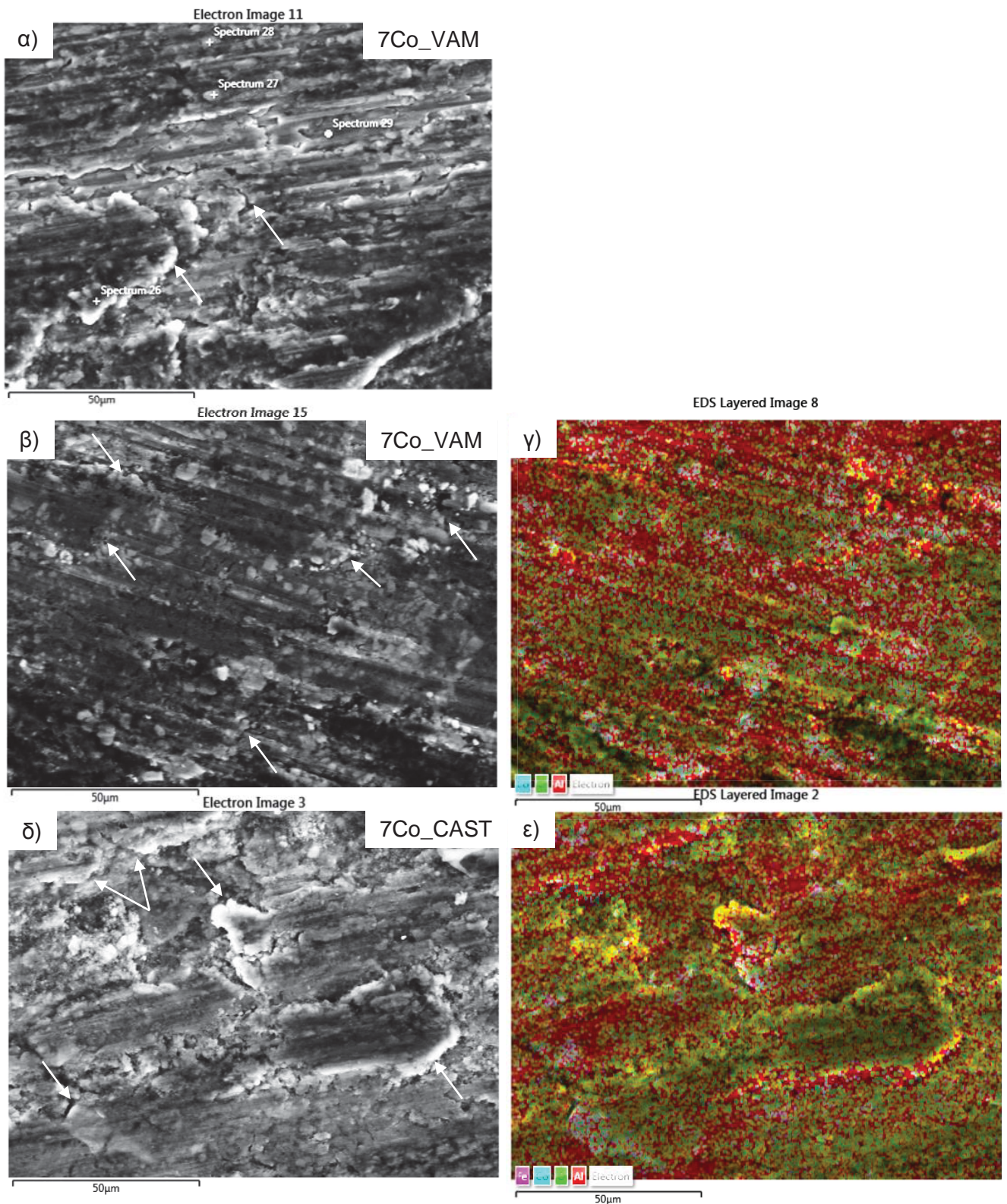
Κατά την παρατήρηση των ιχνών φθοράς (**Εικόνα 5.11**) φαίνεται ότι το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση έχει το πιο πλατύ ίχνος φθοράς, την πιο έντονη αποκόλληση και τις περισσότερες ενδείξεις πλαστικής παραμόρφωσης. Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου και το κράμα $Al-7\%κ.β. Co$ που παρασκευάστηκε με χύτευση παρουσιάζουν την πιο συχνή εμφάνιση ανασηκώματος υλικού. Στον αντίποδα, το κράμα $Al-7\%κ.β. Co$ που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει την πιο λεία επιφάνεια φθοράς, το πιο στενό ίχνος φθοράς και το πιο ομαλό προφίλ στα άκρα του ίχνους φθοράς.

Η **Εικόνα 5.12** απεικονίζει με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τη συνεισφορά της Al_3Co_2 στη βελτίωση της συμπεριφοράς των κραμάτων Al-Co σε φθορά ολίσθησης. Οι **Εικόνες 5.12α,β,δ** αναδεικνύουν την τοπογραφία των ρωγμών καθώς και τον τρόπο ανάπτυξής τους στο κράμα Al-7 %κ.β. Co. Πιο συγκεκριμένα στην **Εικόνα 5.12α**, φαίνεται ότι οι ρωγμές στην επιφάνεια της μήτρας αλουμινίου αναπτύσσονται κυρίως κάθετα στη διεύθυνση ολίσθησης και έχουν διαδοθεί γύρω-γύρω από συστάδες της Al_3Co_2 . Έτσι με αυτόν τον τρόπο πρέπει να διανύσουν πολύ μεγαλύτερη απόσταση σε σχέση με την απόσταση που πρέπει να διανύσουν στο μονολιθικό υλικό. Η εκτροπή των ρωγμών και η προτιμητέα διάδοση των ρωγμών γύρω από την Al_3Co_2 φαίνεται επίσης στην **Εικόνα 5.12β**. Η στοιχειακή χαρτογράφηση που απεικονίζεται στην **Εικόνα 5.12γ**, δείχνει ότι οι ρωγμές στη μήτρα αλουμινίου ακολουθούν τη διεπιφάνεια Al_3Co_2/Al . Αυτές οι ρωγμές αναπτύσσονται στο οξειδωμένο αλουμίνιο λόγω της ψαθυρής φύσης της αλούμινας. Η προτιμώμενη φθορά της φάσης του αλουμινίου φαίνεται και στην **Εικόνα 5.12δ**. Η ίδια ανάπτυξη στη διεπιφάνεια των φάσεων φαίνεται και στην περίπτωση του Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση. Η στοιχειακή χαρτογράφηση τη φθαρμένης επιφάνειας (**Εικόνες 5.12 β,γ,δ,ε**) δείχνει ότι οι περιοχές που είναι πιο πλούσιες σε κοβάλτιο, εμφανίζονται να είναι λιγότερο οξειδωμένες με πιο λεία επιφάνεια και πιο ομαλές αυλακώσεις. Η ανάπτυξη ρωγμών γύρω από την Al_3Co_2 οδήγησε στην ανασήκωση του υλικού, αλλά όχι και στην απομάκρυνσή του λόγω της υψηλής σκληρότητας της ενδομεταλλικής ένωσης. Αυτές οι ενδείξεις ενισχύουν τη θεωρία ότι η Al_3Co_2 πιθανόν να καθυστερεί τα φαινόμενα επιφανειακής υποβάθμισης.

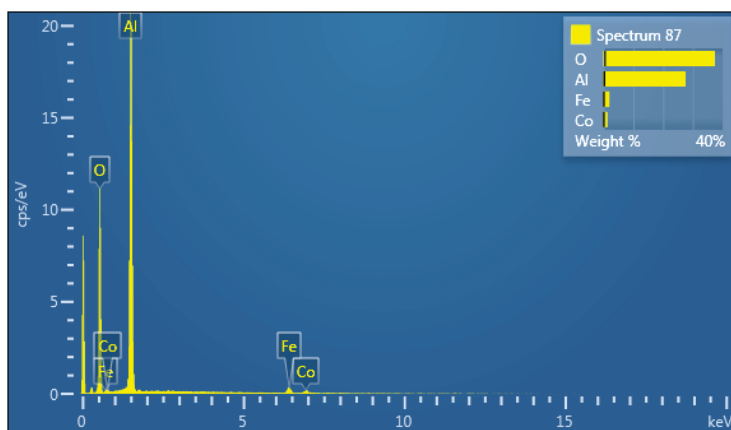
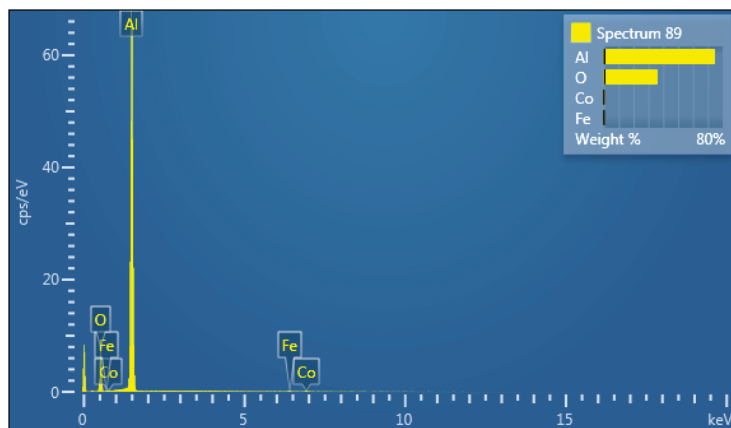
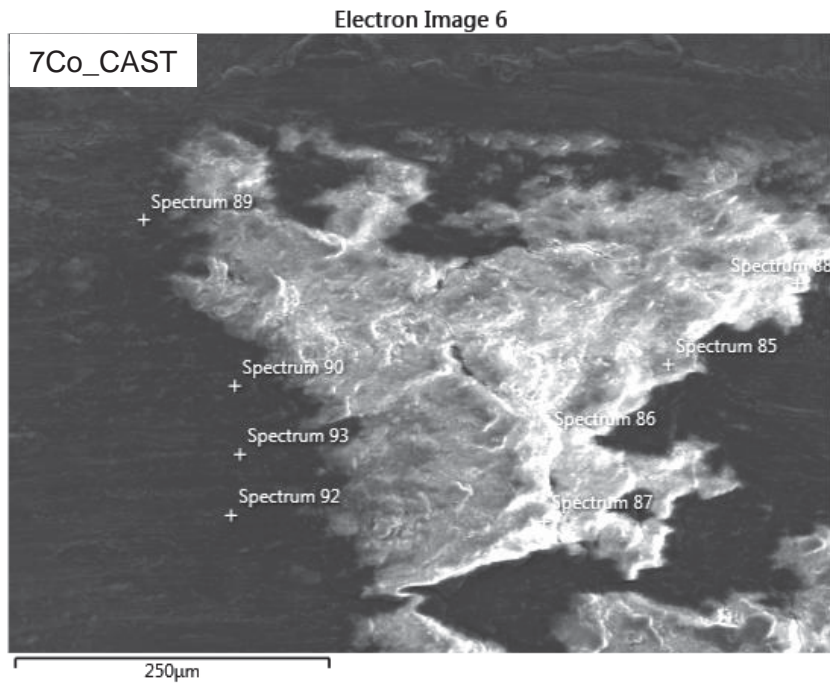
Η **Εικόνα 5.13** δίνει πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό που λαμβάνει χώρα στο ανασηκωμένο υλικό (που εμφανίζεται συχνά στο χυτό Al-7 %κ.β. Co) καθώς και στο ρόλο που διαδραματίζουν τα σωματίδια της Al_3Co_2 . Σύγκριση της στοιχειακής ανάλυσης της περιοχής στην κορυφή του ανασηκωμένου υλικού (spectrum 87) και πίσω από το ανασηκωμένο υλικό (spectrum 89) αποκαλύπτει πολύ πιο υψηλά ποσοστά οξυγόνου και σιδήρου στην κορυφή της ανασηκωμένης περιοχής. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι κατά τη διάρκεια της ολίσθησης σε περιοχές πιο πλούσιες σε Al_3Co_2 , το αντιμαχόμενο σώμα συνάντησε αντίσταση και έλαβε χώρα οξείδωση λόγω της παρατεταμένης επαφής. Ρωγμές δημιουργήθηκαν στο μπροστινό μέρος της οξειδωμένης περιοχής που κατά τη συνέχιση του πειράματος ολίσθησης οδήγησαν σε ανασήκωμα του υλικού. Η παρατεταμένη τριβή ανάμεσα στο αντιμαχόμενο σώμα και στο ανασηκωμένο υλικό όπου επικρατεί η σκληρή αλούμινα, προκάλεσε αφαίρεση σιδήρου από την αντιμαχόμενη επιφάνεια, και ανάμιξή του με την αλούμινα, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός προστατευτικού τριβοφίλμ. Η σύσταση της επιφάνειας στο πίσω μέρος του ανασηκωμένου υλικού και η ομαλή υφή του, είναι ενδεικτικά ότι το πίσω μέρος του ανασηκωμένου υλικού προστατεύτηκε από τη δράση του αντιμαχόμενου σώματος.



Εικόνα 5.11: Πανοραμική απεικόνιση των ιχνών φθοράς για: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, δ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.



Εικόνα 5.12: Απεικόνιση του ίχνους φθοράς για: α), β), γ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου και στοιχειακή χαρτογράφηση, δ), ε) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση και στοιχειακή χαρτογράφηση (τα λευκά βέλη δείχνουν τις ρωγμές).



Εικόνα 5.13: Απεικόνιση της ανασηκωμένης επιφάνειας στο ίχνος φθοράς του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση και σημειακή ανάλυση.

5.3.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co

Παρατηρώντας την απόκριση σε φθορά ολίσθησης του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με διαφορετικές τεχνικές παρατηρείται ότι το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει σημαντικά βελτιωμένη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό κράμα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μειωμένο μέγεθος κόκκων του κράματος που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε σχέση με εκείνο που παρασκευάστηκε με χύτευση λόγω της ταχείας στερεοποίησης του κράματος [15]. Η υψηλή πυκνότητα ορίων κόκκων ανά μονάδα επιφανείας προσδίδει στο υλικό ένα αυξημένο αριθμό εμποδίων στην ολίσθηση των διαταραχών και σα συνέπεια στην πλαστική παραμόρφωση. Επιπλέον, όσο περισσότερα τα όρια κόκκων ανά μονάδα επιφανείας τόσο περισσότερα είναι τα εμπόδια στη διάδοση των ρωγμών οδηγώντας έτσι στην καθυστέρηση της διάδοσής τους.

Η υψηλότερη αντίσταση σε φθορά που εμφάνισε το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε σχέση με το χυτό κράμα αποδίδεται στη μικρότερη έκταση της επιφάνειας της όγκιμης μήτρας αλουμινίου και στην πιο ομοιογενή κατανομή της ενδομεταλλικής ένωσης. Στην **Εικόνα 5.11** παρατηρούνται πανοραμικές εικόνες των ιχνών φθοράς για τα εξεταζόμενα υλικά. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται η χαρακτηριστική μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων» που χαρακτηρίζεται από πιο πλατύ ίχνος φθοράς στους «λόφους» και πιο στενό ίχνος φθοράς στα σημεία των «κοιλιάδων». Αυτή η μορφολογία είναι ενδεικτική της σημαντικής ροής υλικού προς την περιοχή των «λόφων» κατά τη διάρκεια της ολίσθησης. Σύμφωνα με τον Sarkar [41], η έντονη πλαστική παραμόρφωση της μαλακής μήτρας μπροστά από το κινούμενο αντιμαχόμενο σώμα οδηγεί σε σημαντική μετακίνηση υλικού σε διευθύνσεις παράλληλα αλλά και κάθετα στη διεύθυνση ολίσθησης. Σαν αποτέλεσμα ένα εξόγκωμα («λόφος») σχηματίζεται. Όταν το αντιμαχόμενο σώμα δε μπορεί πλέον να προκαλέσει επιπλέον ροή υλικού, υπερπηδά αυτή την περιοχή και επαναλαμβάνει την ίδια διαδικασία σε μια παρακείμενη περιοχή. Έτσι, ένας νέος «λόφος» σχηματίζεται. Η τελική κατάληξη είναι η επαναλαμβανόμενη μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων» όπως φαίνεται καθαρά στην **Εικόνα 5.11** [41].

Στην **Εικόνα 5.14** απεικονίζονται τα ίχνη φθοράς των κραμάτων που παρασκευάστηκαν με χύτευση και τήξη τόξου σε μεγαλύτερη ανάλυση. Η συχνή παρατήρηση κρατήρων και εξογκωμάτων στη φθαρμένη επιφάνεια του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση είναι ενδεικτικό της έντονης πλαστικής παραμόρφωσης και της σταδιακής μεταφοράς υλικού σε άλλες περιοχές. Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει λιγότερο έντονη παραμόρφωση σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό κράμα. Ένα ξεχωριστό χαρακτηριστικό του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που

παρασκευάστηκε με τήξη τόξου είναι το ανασήκωμα υλικού που μπορεί να αποδοθεί στο μικρό μέγεθος κόκκων. Θεωρείται ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος ολίσθησης, η υψηλή πυκνότητα ορίων κόκκων ανά μονάδα επιφανείας παρεμποδίζει τη ροή υλικού και την ολίσθηση του αντιμαχόμενου σώματος. Σαν αποτέλεσμα, οι πιο λεπτεπίλεπτοι κόκκοι ανασηκώνονται. Το υλικό στο πίσω μέρος της ανασηκωμένης επιφάνειας είναι σχετικά προστατευμένο και δείχνει ενδείξεις ήπιας φθοράς.

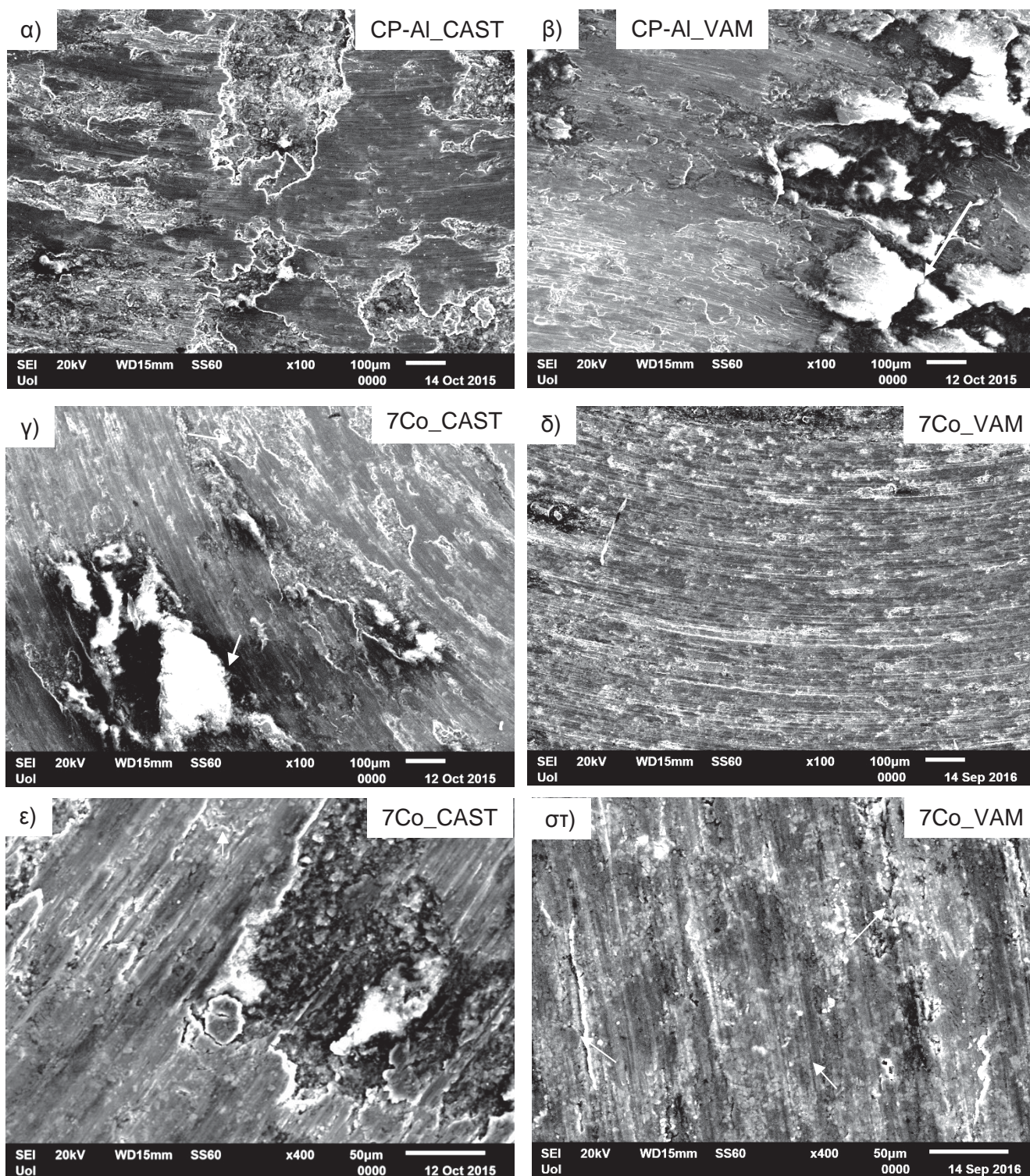
Τρεις τύποι ιχνών φθοράς φαίνονται στην φθαρμένη επιφάνεια (**Εικόνες 5.14γ,ε**) του κράματος Al-7 % κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση: α) ανασηκωμένο υλικό (πιθανώς πλούσιο σε αδρομερείς Al_3Co_2), β) αβαθείς κρατήρες με κοκκώδες εσωτερικό λόγω της αποφλοώσης της επιφάνειας (αποδίδεται στη φθορά της μήτρας αλουμινίου γύρω από τα σωματίδια της Al_3Co_2 ή στη φθορά του αλουμινίου σε ζώνες με υψηλές τάσεις πλούσιες σε βελονοειδείς ευτηκτοειδείς φάσεις με σίδηρο), γ) ρηχές αυλακώσεις κυρίως πίσω από το ανασηκωμένο υλικό ενδεικτικό ήπιας φθοράς. Η φθαρμένη επιφάνεια του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου (**Εικόνες 5.14δ,στ**) χαρακτηρίζεται από ρηχές αυλακώσεις και μερικές πιο έντονες αυλακώσεις («όργωμα»). Το επιφανειακό αυτό «όργωμα» είναι αποτέλεσμα εξώθησης υλικού από βαθιές αυλακίες σε πλευρικά εξογκώματα. Η επαναλαμβανομένη ολίσθηση σκληρών και τραχιών επιφανειών σε αυτά τα εξογκώματα μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια υλικού [38].

Η σύγκριση των ιχνών φθοράς των κραμάτων Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκαν με χύτευση (**Εικόνα 5.14ε**) και τήξη τόξου (**Εικόνα 5.14στ**) σε ακόμα μεγαλύτερες αναλύσεις, αναδεικνύει τις διαφορές στις ενδείξεις υποβάθμισης απόρροια των διαφορών στη μικροδομή από τις δυο διαφορετικές τεχνικές παρασκευής. Στην επιφάνεια του χυτού κράματος Al-7 %κ.β. Co ενδείξεις ήπιας φθοράς (ήπιες αυλακώσεις) συνυπάρχουν με ενδείξεις έντονης φθοράς (επιφανειακοί κρατήρες με κοκκώδη επιφάνεια) καθώς και ρωγμές που έχουν διαδοθεί κάθετα στη διεύθυνση ολίσθησης. Η επιφάνεια του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει πιο ήπιο καθεστώς φθοράς που χαρακτηρίζεται από ήπιες αυλακώσεις, «όργωμα», και επιλεκτική φθορά του αλουμινίου με βαθιές αυλακώσεις αλλά και περιορισμένες ρωγμές.

Η πιο συχνή παρατήρηση ανασηκωμένου υλικού στο κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση σε σχέση με εκείνο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου μπορεί να εξηγηθεί από τη μεγαλύτερη επιφανειακή έκταση του αλουμινίου που έχει σαν αποτέλεσμα την πιο εύκολη παραμόρφωση και το σχηματισμό «λόφων». Πολλοί από αυτούς τους «λόφους» περιλαμβάνουν και υποστηρίζουν αδρομερή σωματίδια Al_3Co_2 ή τα ψήγματά τους. Ο συνδυασμός είναι αρκετά σκληρός ώστε να περιορίσει την ολίσθηση του αντιμαχόμενου σώματος. Η ενίσχυση της όλκιμης μήτρας έχει καθυστερήσει ή αναβάλει την αφαίρεση υλικού και το αποτέλεσμα είναι το ανασήκωμα υλικού. Στον αντίποδα, στο κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, η πυκνή διασπορά των λεπτομερών σωματιδίων της Al_3Co_2

περιόρισε τη ροή αλουμινίου και το σχηματισμό «λόφων». Στο κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, το αντιμαχόμενο σώμα δεν επηρέασε τους «λόφους» που περιλαμβάνουν σωματίδια της Al_3Co_2 όσο συχνά όσο στο κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση. Έτσι, το ανασήκωμα υλικού έλαβε χώρα με μικρότερη συχνότητα. Τα εκλεπτυσμένα ψήγματα προκάλεσαν έντονο «αυλάκωμα» καθώς και «όργωμα» στην επιφάνεια του Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.

Γενικά, το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει την πιο ψαθυρή αλλά και ομαλή επιφάνεια και τη μικρότερη αφαίρεση υλικού, γεγονός που αποδίδεται στην εκλεπτυσμένη και πυκνή διασπορά σωματιδίων της Al_3Co_2 . Η τελευταία είναι υπεύθυνη για: α) τα πιο ομοιογενή επιστρώματα αλούμινας που συχνά περιλαμβάνουν ίχνη σιδήρου αλλά και κοβαλτίου [42-43], β) πιο έντονη εκτροπή ρωγμών, γ) λιγότερη διαθέσιμη επιφάνεια αλουμινίου για να υποβαθμιστεί από τη φθορά, δ) πιο ομοιόμορφη κατανομή του φορτίου. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι διεπιφανειακές ρωγμές συνήθως οδηγούν σε αποκόλληση [44]. Παρόλα αυτά, στο κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, η διάδοση ρωγμών καθυστέρησε λόγω της υψηλής πυκνότητας διεπιφανειών ανά μονάδα επιφανείας που προκάλεσαν συνεχή αλλαγή στην πορεία των ρωγμών.



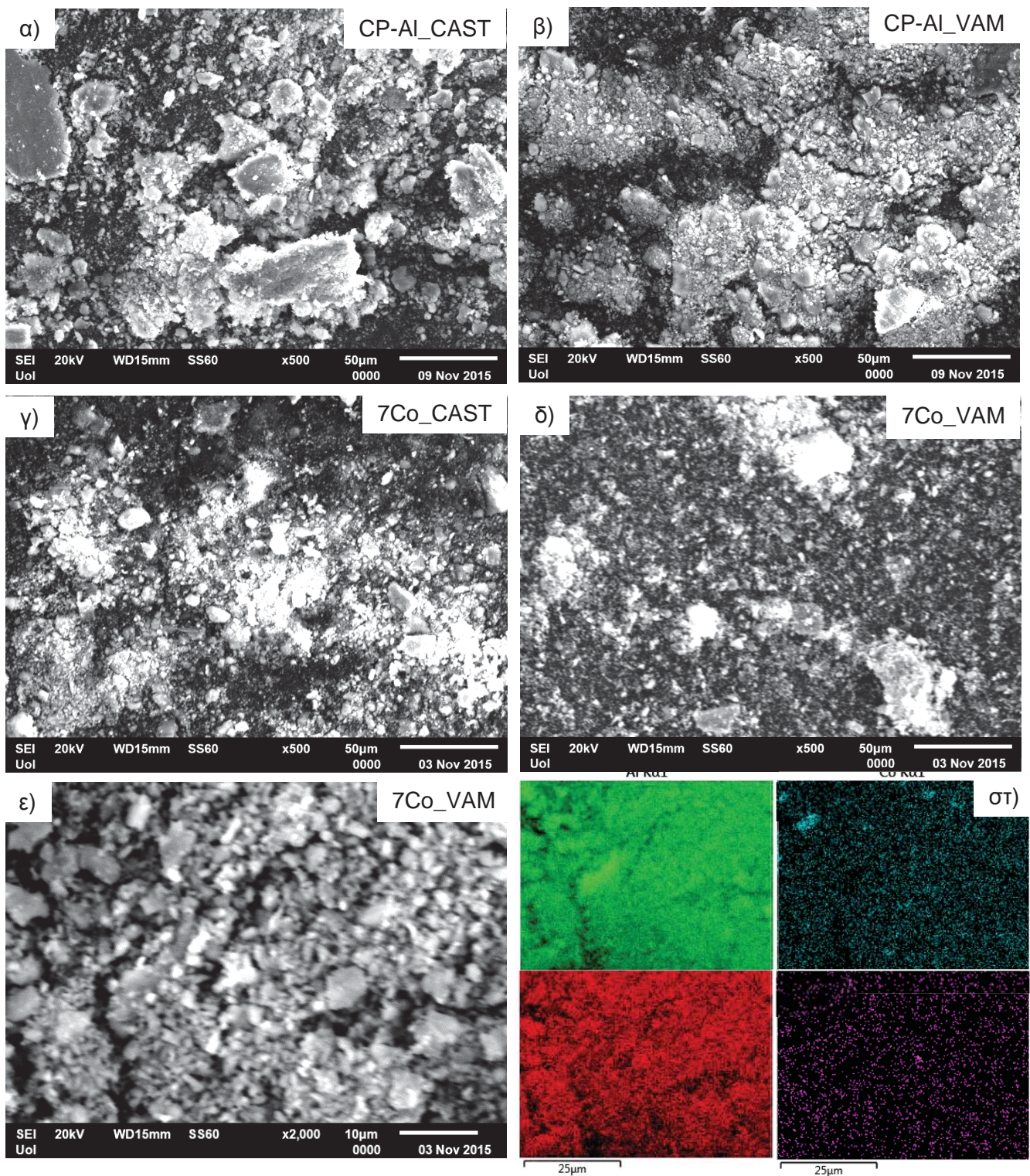
Εικόνα 5.14: Απεικόνιση των ιχνών φθοράς σε μεγαλύτερη μεγέθυνση για: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ),ε) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, δ), ς) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.

5.3.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΨΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΑΣ

Στην **Εικόνα 5.15** παρουσιάζεται η μορφολογία των σωματιδίων των ψηγμάτων φθοράς. Όπως παρατηρείται, τα πιο μεγάλα σε μέγεθος είναι αυτά του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση (**Εικόνα 5.15α**) ακολουθούμενα από αυτά του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου (**Εικόνα 5.15β**), του χυτού κράματος Al-7 %κ.β. Co (**Εικόνα 5.15γ**) ενώ το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου (**Εικόνα 5.15δ**) εμφανίζει το μικρότερο μέγεθος ψηγμάτων. Το μέγεθος των ψηγμάτων για τα μελετούμενα κράματα Al-7 %κ.β. Co, είναι σημαντικά μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο του εμπορικά καθαρού αλουμινίου δείχνοντας ότι: α) παρουσιάζουν πιο ήπιο καθεστώς φθοράς, β) τα σκληρά σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης ασκούν πιθανή αποξেসτική δράση, που έχει προκαλέσει κατάτμηση του αρχικού ψήγματος που αποτελείται από οξειδία [40].

Το μέγεθος των ψηγμάτων του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση είναι μεγαλύτερο σε σχέση με εκείνο του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου. Στο χυτό εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, παρατηρούνται αρκετά αδρομερή ψήγματα σε σχήμα νιφάδων, ενδεικτικό του έντονου καθεστώτος φθοράς που οδήγησε στην αποφλοίωση [45]. Η διαφορά στα μεγέθη των ψηγμάτων του εμπορικά καθαρού αλουμινίου είναι συμβατή με τη διαφορά στους ρυθμούς φθοράς που παρατηρήθηκε. Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει περισσότερα μικρά σφαιρικά σωματίδια και πολύ λιγότερα αδρομερή ψήγματα σε σχήμα νιφάδας, ενδεικτικό ότι ο μεγάλος αριθμός ορίων κόκκων περιόρισε την έντονη πλαστική παραμόρφωση οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό ψηγμάτων με σημαντικό ποσοστό πιο λεπτομερών σωματιδίων.

Η φθορά ολίσθησης οδήγησε στο σχηματισμό ψηγμάτων μικρότερου μεγέθους για το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε σχέση με εκείνο που παρασκευάστηκε με χύτευση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πιο πυκνή κατανομή των σωματιδίων της Al_3Co_2 που έχουν πιο ομοιόμορφη αποξেসτική δράση και άρα πιο έντονη δράση κατακερματισμού στα αρχικά ψήγματα. Επιπρόσθετα, η αποξেসτική δράση του μεγάλου αριθμού σωματιδίων της Al_3Co_2 ανά μονάδα επιφανείας στο χαλύβδινο αντιμαχόμενο σώμα, οδήγησε στον εντοπισμό σημαντικής ποσότητας σιδήρου στην επιφάνεια των ψηγμάτων (**Εικόνες 5.15ε,στ**). Στον αντίποδα, το χυτό κράμα Al-7 %κ.β. Co κατά την εξέταση των ψηγμάτων του, εμφάνισε μικρότερες ποσότητες σιδήρου. Τα ψήγματα όλων των μελετώμενων κραμάτων εμφάνισαν υψηλές ποσότητες οξυγόνου γεγονός που επιδεικνύει την έντονη οξειδωση των επιφανειών κατά τη διάρκεια της ολίσθησης.



Εικόνα 5.15: Μορφολογία των ψηγμάτων φθοράς μετά από 1000 m ολίσθησης: α) χυτό εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, δ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, ε), στ) Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου και στοιχειακή χαρτογράφηση.

5.3.5 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ

Με βάση τις παρατηρήσεις που έγιναν προηγουμένως, ένας πιθανός μηχανισμός φθοράς για τα κράματα Al-7 %κ.β. Co είναι ο εξής:

α) Στο κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, η φθορά του αλουμινίου ξεκίνησε στη διεπιφάνεια Al/Al₉Co₂ λόγω της υψηλής επιφανειακής ενέργειας και της υψηλής ενέργειας παραμόρφωσης. Στο χυτό κράμα, πέραν της διεπιφάνειας Al/Al₉Co₂, η φθορά ξεκίνησε σε άλλα σημεία όπως στη διεπιφάνεια αλουμινίου με δευτερεύουσες φάσεις αλουμινίου, σε πόρους, στα όρια κόκκων, σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση τάσεων κ.α. Κατά το ξεκίνημα της ολίσθησης, η όλκιμη μήτρα αλουμινίου υπέστη έντονη πλαστική παραμόρφωση. Καθώς η ολίσθηση συνεχιζόταν, η σημαντική ροή υλικού οδήγησε στο σχηματισμό της μορφολογίας «λόφων-κοιλιάδων» που ήταν πιο έντονη στο χυτό κράμα λόγω της πιο μεγάλης έκτασης της μήτρας αλουμινίου. Τα σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης περιόρισαν τη ροή υλικού της μήτρας οδηγώντας έτσι σε πιο ομαλή επιφάνεια φθοράς.

β) Η θερμότητα λόγω τριβής που αναπτύχθηκε κατά την ολίσθηση, οδήγησε στο σχηματισμό ενός επιφανειακού επιστρώματος οξειδίων του αλουμινίου εμπλουτισμένου σε κοβάλτιο και σίδηρο.

γ) Οι δυνάμεις τριβής, η ψαθυρότητα του επιστρώματος της αλούμινας και η κόπωση λόγω φθοράς ολίσθησης που ενισχύθηκε από τη θερμική κόπωση (λόγω της παύσης του πειράματος κάθε 200 m για να μετρηθεί η απώλεια μάζας) οδήγησαν στο σχηματισμό ρωγμών στο επίστρωμα οξειδίου. Όσον αφορά το κράμα Al-7% κ.β. Co που παρασκευάστηκε με χύτευση, οι ρωγμές μπορεί να είναι 2 τύπων ως προς τον εντοπισμό και το σημείο έναρξης: α) ρωγμές στην διεπιφάνεια Al/Al₉Co₂, β) ρωγμές στην αλούμινα λόγω θερμικής κόπωσης, κόπωσης λόγω φθοράς και συγκέντρωσης τάσεων σε σημεία συγκέντρωσης τάσεων (πόροι, όρια κόκκων κ.α.). Οι ρωγμές στις διεπιφάνειες είναι πιο έντονες στο κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας διεπιφανειών φάσεων ανά μονάδα επιφανείας. Οι ρωγμές συνήθως ξεκινούν στις διεπιφάνειες επειδή εκεί το επίστρωμα οξειδίου είναι πιο λεπτό και λιγότερο συνεκτικό. Επιπρόσθετα, οι διεπιφάνειες είναι πιο ευαίσθητες στην έναρξη ρωγμών, λόγω της συγκέντρωσης διαταραχών εξαιτίας των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής των δυο διαφορετικών φάσεων [36].

δ) Καθώς το αντιμαχόμενο σώμα συνάντησε μια επιφανειακή ρωγμή, προκάλεσε το ανασήκωμα του υλικού μπροστά από αυτή. Αυτό παρατηρήθηκε πιο έντονα στο χυτό κράμα Al-7 %κ.β. Co, όπου η πλαστική παραμόρφωση του αλουμινίου ήταν πιο έντονη. Μεγάλοι «λόφοι» παραμορφωμένου αλουμινίου υπέστησαν παρατεταμένη τριβή με το αντιμαχόμενο σώμα. Παρόλα αυτά, πλήρης αποφλοιώση του ανασηκωμένου υλικού δεν παρατηρήθηκε, πιθανώς λόγω της υψηλής σκληρότητας των σωματιδίων της ενδομεταλλικής ένωσης και της μεταφοράς φορτίου από τη μήτρα στα παρακείμενα σωματίδια ενδομεταλλικής ένωσης. Το

ανασήκωμα υλικού είναι πιθανό να οδηγήσει σε παρεμπόδιση και καθυστέρηση της κίνησης του αντιμαχόμενου σώματος.

ε) Το ανασηκωμένο υλικό που περιλαμβάνει σωματίδια της Al_3Co_2 που προεξέχουν, μαζί με τη δημιουργηθείσα αλούμινα, απόξεσαν το αντιμαχόμενο σώμα. Η απόξεση ήταν έντονη λόγω της αντίστασης που αντιμετώπισε το αντιμαχόμενο σώμα καθώς προσπάθησε να υπερπηδήσει το ανασηκωμένο υλικό. Έτσι, ποσότητες σιδήρου από το αντιμαχόμενο σώμα ενσωματώθηκαν στην επιφάνεια του ανασηκωμένου υλικού. Εκεί έλαβε χώρα μηχανική ανάμιξη που πιθανόν να συνοδεύτηκε από πυροσυσσωμάτωση λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύχθηκαν κατά την τριβή στα σημεία επαφής ανάμεσα στις δυο επιφάνειες ολίσθησης.

στ) Όσον αφορά τις ρωγμές που σχηματίστηκαν στην οξειδωμένη επιφάνεια της μήτρας αλουμινίου, η αποφλοιώση οδήγησε στο σχηματισμό κρατήρων. Η αποφλοιώση παρατηρήθηκε πιο σπάνια στο κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου λόγω της καλύτερης κατανομής της Al_3Co_2 στη μήτρα αλουμινίου. Η καλή κατανομή της ενδομεταλλικής ένωσης στο κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου οδήγησε στην καθυστέρηση της διάδοσης ρωγμών στο οξειδωμένο αλουμίνιο.

ζ) Η απόξεση οδήγησε στο σχηματισμό αυλακώσεων παράλληλα στη διεύθυνση ολίσθησης. Η απόξεση προκλήθηκε κυρίως από τα ψήγματα που δημιουργήθηκαν από την τριβή στα σημεία επαφής ανάμεσα στους «λόφους» ή το ανασηκωμένο υλικό και το αντιμαχόμενο σώμα ή τα ψήγματα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. H. Davies, A. T. Tinsdale, J. A. Gisby, J. A. J. Robinson, S. M. Martin, MTDATA – thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory, *Calphad*, 2002, 26, 229-271.
2. A. Lekatou, A. E. Karantzalis, A. Evangelou, V. Gousia, G. Kaptay, Z. Gacsi, P. Baumli, A. Simon, Aluminum reinforced by WC and TiC nanoparticles (ex-situ) and aluminide particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behaviour, *Materials and Design*, 2015, 65, 1121-1135.
3. N. Birbilis, R. G. Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys, an experimental survey and discussion, *Journal of Electrochemical Society*, 2005, 152, B140-B151.
4. S. G. Shabestari, The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminum-silicon alloys, *Materials Science Engineering*, 2004, 383, 289–298.
5. N. A. Belov, A. A. Aksenov, D. G. Eskin: Iron in aluminium alloys: Impurity and alloying element, Taylor & Francis, 2002, London & NY, ISBN 9780415273527.
6. O. Kubaschewski, Al-Co-Fe Ternary Phase Diagram Evaluation (1991), MSI Eureka Evaluation Report 10.15955.1.9, MSI Eureka in SpringerMaterials, G. Effenberg (ed.)
7. R. G. Garrett, T. H. Sanders, The formation of coarse intermetallics in rapidly solidified Al-Co alloys, *Materials Science Engineering*, 1983, 60, 269-274.
8. R. S. Barclay, H. W. Kerr, P. Niessen, Off-eutectic composite solidification and properties in Al-Ni and Al-Co alloys, *Journal of Materials Science*, 1971, 6, 1168-1173.
9. I. G. Brodova, S. G. Menshikova, V. I. Ladyanov, T. I. Yablonskikh, A. L. Beltyukov, V. V. Astafev, Crystallization of eutectic alloy Al_{98.8}Co_{1.2} under equilibrium and nonequilibrium conditions, *Metal Science and Heat Treatment*, 2015, 57, 344-349.
10. H. Bei, E. P. George, E. A. Kenik, G. M. Pharr, Directional solidification and microstructures of near-eutectic Cr–Cr₃Si alloys, *Acta Materialia*, 2003, 51, 6241–6252.
11. M. Gugliotti, M. S. Baptista, M. J. Politi, Surface tension gradients induced by temperature: the thermal marangoni effect, *Journal of Chemistry Education*, 2004, 81, 824-826.
12. T. Ikeda, V. A. Ravi, G. J. Snyder, Evaluation of true interlamellar spacing from microstructural observations, *Journal of Materials Resources*, 2008, 23, 2538-2544.
13. A. E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Georgatis, Z. Arni, V. Dracopoulos, Solidification observations of vacuum arc melting processed Fe–Al–TiC composites: TiC precipitation mechanisms, *Materials Characterization*, 2011, 62, 1196-1204.

14. L. Liu, F. Sommer, Effect of solidification conditions on MC carbides in a nickel base superalloy IN 738 LC, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 30, 587-591.
15. A. Lekatou, A. K. Sfikas, Ch. Petsa, A. E. Karantzalis, Al-Co alloys prepared by vacuum arc melting: correlating microstructure evolution and aqueous corrosion behavior with Co content, *Metals*, 2016, 6, 46; doi:10.3390/met6030046.
16. T. Z. Kattamis, T. Suganuma, Solidification processing and tribological behaviour of particulate TiC-ferrous matrix composites, *Materials Science Engineering A*, 1990, 128, 241–252.
17. Y. Chen, H. M. Wang, Growth morphologies and mechanisms of non-equilibrium solidified MC carbide, *Journal of Materials Resources*, 2006, 21, 375–379.
18. F. H. Froes, Y. W. Kim, S. K. Murthy, Rapid solidification of light-weight metal alloys, *Materials Science Engineering A*, 1989, 117, 19-32.
19. J. Menon, C. Suryanarayana, Metallography of a melt-quenched aluminium-cobalt alloy, *Metallography*, 1988, 21, 179-197.
20. M. A. Shevchenko, V. V. Berezutskii, M. I. Ivanov, V.G. Kudin, V. S. Sudavtsova, Thermodynamic properties of alloys of the Al–Co and Al–Co–Sc systems, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2014, A 88, 729–734.
21. A. Lekatou, A. K. Sfikas, A. E. Karantzalis, D. Sioulas, Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys, *Corrosion Science*, 2012, 63, 193-209.
22. V. Abbasi Chianeh, H. R. Madaah Hosseini, M. Nofar, Microstructural features and mechanical properties of Al–Al₃Ti composite fabricated by in-situ powder metallurgy route, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473, 127–132.
23. G. X. Wang, M. Dahms, An effective method of reducing porosity in the titanium aluminide alloy Ti₅₂Al₄₈ prepared by elemental powder metallurgy, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26, 1469-1474.
24. D. Zois, A. Lekatou, M. Vardavoulias, A microstructure and mechanical properties investigation on thermally sprayed nanostructured ceramic coating before and after a sintering treatment, *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204, 15-27.
25. I. J. Mc Colm, Ceramic hardness, Springer Science and Business, LLC, NY 1990, ISBN 978-1-4757-4732-4.
26. S. Kurokawa, Z. Kato, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi, Blister and pit formation during cathodic polarisation of aluminum covered with anodic oxide films –in situ AFM observation-, in P. Schmuki, D.J. Lockwood, Y.H. Ogata, M. Seo, H.S. Isaacs (Eds.), Pits and Pores III: Formation, properties and significance for advanced materials, Electrochemical Society Proceedings, The Electrochemical Society Inc., NJ. USA vol. 2004-19, 2006.

27. E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM Int., Materials Park, Ohio, 2000.
28. J. J. Harwood, The influence of stress on corrosion (part 1 of two parts), *Corrosion*, 1950, 6, 249-259.
29. R. T. Foley, Localized corrosion of aluminum alloys: A review, *Corrosion*, 1986, 42, 277-288.
30. S. Alarcon Villaseca, L. N. Serkovic Loli, J. Ledieu, V. Fournée, P. Gille, J.M. Dubois, E. Gaudry, Oxygen adsorption on the $\text{Al}_9\text{Co}_2(001)$ surface: first principles and STM study, *Journal of Physics and Condensed Matter*, 2013, 25, 355003/1-13.
31. K. D. Christian, R. M. German, Relation between pore structure and fatigue behavior in sintered iron-copper-carbon, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1995, 31, 51-61.
32. Y. Murakami, Metal Fatigue: Effect of small defects and nonmetallic inclusions, Elsevier, 2002.
33. R. J. Bourcier, D. A. Koss, R. E. Smelser, O Richmond, The influence of porosity on the deformation and fracture of alloys, *Acta Metallurgica*, 1986, 34, 2443-2453.
34. R. Tyagi, Synthesis and tribological characterization of in situ cast Al-TiC composites, *Wear*, 2005, 259, 569-576.
35. A. A. Hamid, P. K. Ghosh, S. C. Jain, S. Ray, The influence of porosity and particle content of dry sliding wear of cast in-situ Al(Ti)- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)$ composite, *Wear*, 2008, 265, 14-26.
36. G. Gautam, N. Kumar, A. Mohan, R. K. Gautam, S. Mohan, High temperature tensile and tribological behaviour of hybrid (ZrB₂-Al₃Zr) / AA5052 in situ composite, *Metallurgy and Materials Transactions A*, 2016, 47, 4709-4720.
37. V. Gousia, A. Tsioukis, A. Lekatou, A. E. Karantzalis, Al-MoSi₂ composite materials: Analysis of microstructure, sliding wear, solid particle erosion and aqueous corrosion, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25, 3107-3120.
38. N. Kumar, G. Gautam, R. K. Gautam, A. Mohan, S. Mohan, Wear, friction and profilometer studies of in situ AA5052/ZrB₂ composites, *Tribology International*, 2006, 39, 313-326.
39. J. M. Wu, Z. Z. Li, Contributions on the particulate reinforcement to dry sliding wear resistance of rapidly solidified Al-Ti alloys, *Wear*, 2000, 244, 147-153.
40. A. Mandal, B. S. Murty, M. Chakraborty, Sliding wear behaviour of T6 treated A356-TiB₂ in-situ composites, *Wear*, 2009, 266, 865-872.
41. A. D. Sarkar, Friction and wear, London: Academic Press, 1980, ISBN 9780126192605.
42. S. Kumar, M. Chakraborty, V. Subramanya Sabra, B. S. Murty, Tensile and wear behaviour of in situ Al-7Si/TiB₂ particulate composites, *Wear*, 2008, 265, 134-142.

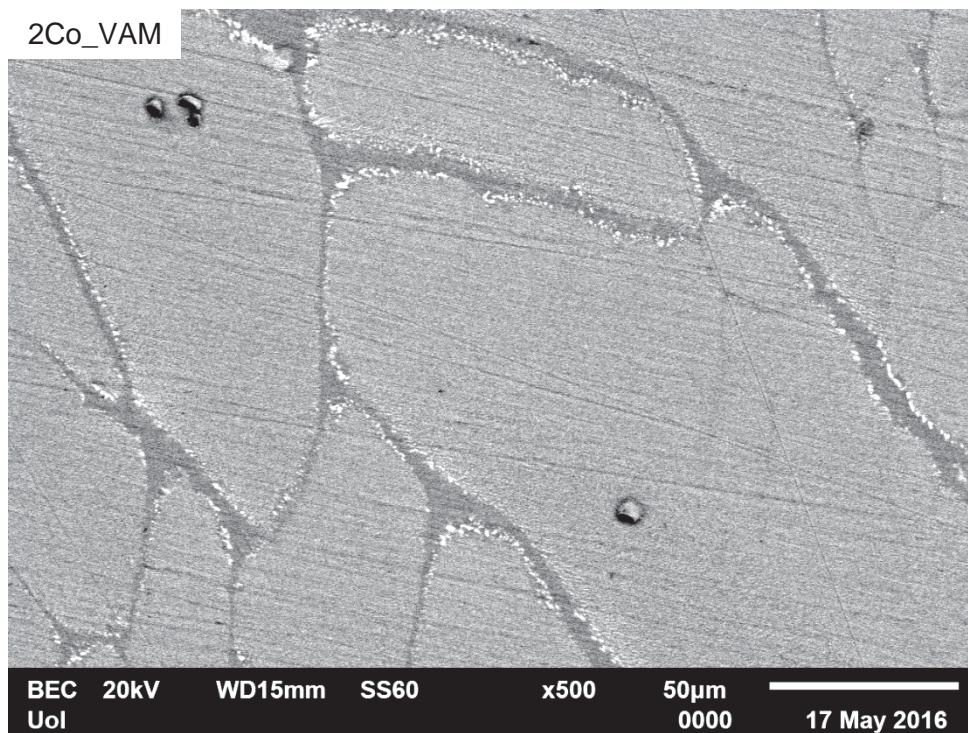
43. J. M. Guilemany, J. M. Miguel, S. Vizcaino, F. Climert, The role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying, *Surface Coatings Technology*, 2001, 140, 1411-146.
44. C. Y. H. Lim, D. K. Leo, J. J. S. Ang, M. Gupta, Wear of magnesium composites reinforced with nano-sized alumina particulates, *Wear*, 2005, 259, 620-625.
45. J. M. Lee, S. B. Kang, J. Han, Dry sliding wear of MAO-coated A356/20 vol.% SiCp composites in the temperature range 25-180 °C, *Wear*, 2008, 264, 75-85.

6.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

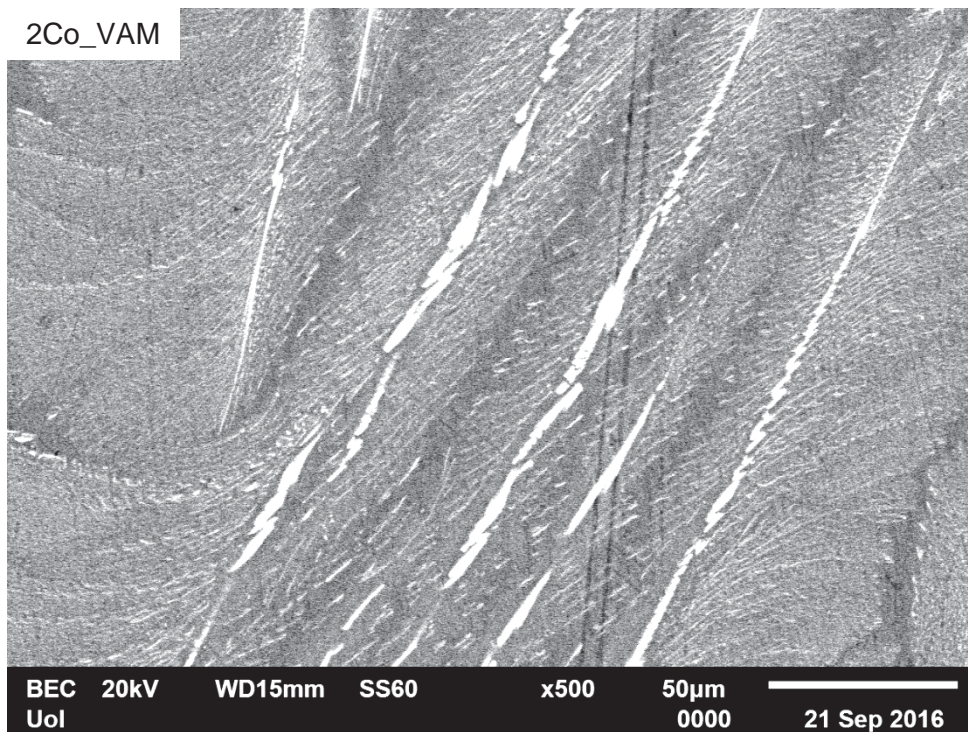
Οι **Εικόνες 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6** απεικονίζουν τη μικροδομή από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης των κραμάτων Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co και Al-10 %κ.β. Co που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου. Η μικροδομή εμφανίζεται να είναι σχεδόν αποκλειστικά ευτηκτική με κατευθυντικότητα. Μια πιθανή εξήγηση για τη μεγάλη έκταση της ευτηκτικής μορφολογίας- αν και οι εξεταζόμενες συστάσεις είναι υπερευτηκτικές- είναι ότι η ταχεία απόψυξη κατέστειλε το προευτηκτικό στάδιο και δεν επέτρεψε στους προευτηκτικούς κρυστάλλους Al_9Co_2 να αναπτυχθούν. Στα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co η μικροδομή αποτελείται από λεπτά πλακίδια της Al_9Co_2 που έχει αναπτυχθεί εντός της όλκιμης μήτρας σε μια καλά καθορισμένη και προσανατολισμένη διάταξη. Αξίζει να σημειωθεί ότι για συστάσεις μέχρι και για 7 %κ.β. Co παρατηρούνται ορισμένες βελονοειδείς φάσεις. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι πρόκειται για ευτηκτική Al_9Co_2 με διαφορετικό κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό ενώ μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι ότι πρόκειται για ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe, Al-Fe-(Co, Si) (ο σίδηρος είναι μια ακαθαρσία που συναντάται στο εμπορικά καθαρό αλουμίνιο). Όσον αφορά το κράμα Al-2 %κ.β. Co η μικροδομή εμφανίζει δυο διαφορετικές μορφολογίες όπως γίνεται αντιληπτό από την παρατήρηση των **Εικόνων 6.1** και **6.2**. Στην **Εικόνα 6.1** παρατηρείται ότι η Al_9Co_2 αναπτύχθηκε στα όρια των κόκκων ενώ παρατηρείται ότι οι ευτηκτικές Al/ Al_9Co_2 καταλαμβάνουν πολύ μεγάλο μέρος της έκτασης της μικροδομής. Σε αντίθεση, στην **Εικόνα 6.2** παρατηρείται ότι η Al_9Co_2 έχει αναπτυχθεί με παρόμοια μορφολογία όπως και στα κράματα Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co ενώ παρατηρείται και εκτενής ευτηκτική μικροδομή (Al/ Al_9Co_2). Αυτή η διαφορά στην παρατηρούμενη μορφολογία μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η περιφέρεια του δείγματος κατά την παρασκευή ψύχεται ταχύτερα σε σχέση με τον πυρήνα. Οι Menshikova et al. παρασκεύασαν με ταχεία στερεοποίηση (melt spinning) το κράμα Al-1,2% κ.α. Co και παρατήρησαν ότι η μικροδομή αποτελείται από μήτρα αλουμινίου υπέρκορη σε κοβάλτιο και αλουμινίδια του κοβαλτίου (Al_9Co_2) με μονοκλινή κρυσταλλική δομή. Παρατήρησαν ότι η διατήρηση του τήγματος Al-Co σε θερμοκρασίες άνω των 950 °C σε συνδυασμό με υψηλούς ρυθμούς ψύξης (10^6 K/s) οδηγεί στην αύξηση του διαλυμένου κοβαλτίου στη μήτρα, στην εκλέπτυνση της Al_9Co_2 και στην ομογενοποίηση της μικροδομής [2]. Αξιοσημείωτο είναι ότι η μέγιστη ποσότητα κοβαλτίου που βρέθηκε διαλυμένη στη μήτρα ήταν ίση με 0,5%κ.α. Co. Οι Barclay et al. [3] ήταν οι πρώτοι που έδειξαν ότι το διμερές σύστημα αλουμινίου- κοβαλτίου είναι ένα σύστημα όπου ευθυγραμμισμένες ευτηκτικές

μορφολογίες είναι δυνατόν να αναπτυχθούν εκτός ευτηκτικών συστάσεων με ταχεία στερεοποίηση. Όσον αφορά το κράμα Al-15 %κ.β. Co (**Εικόνα 6.7**), παρατηρείται μικτή προευτηκτική-ευτηκτική μικροδομή.

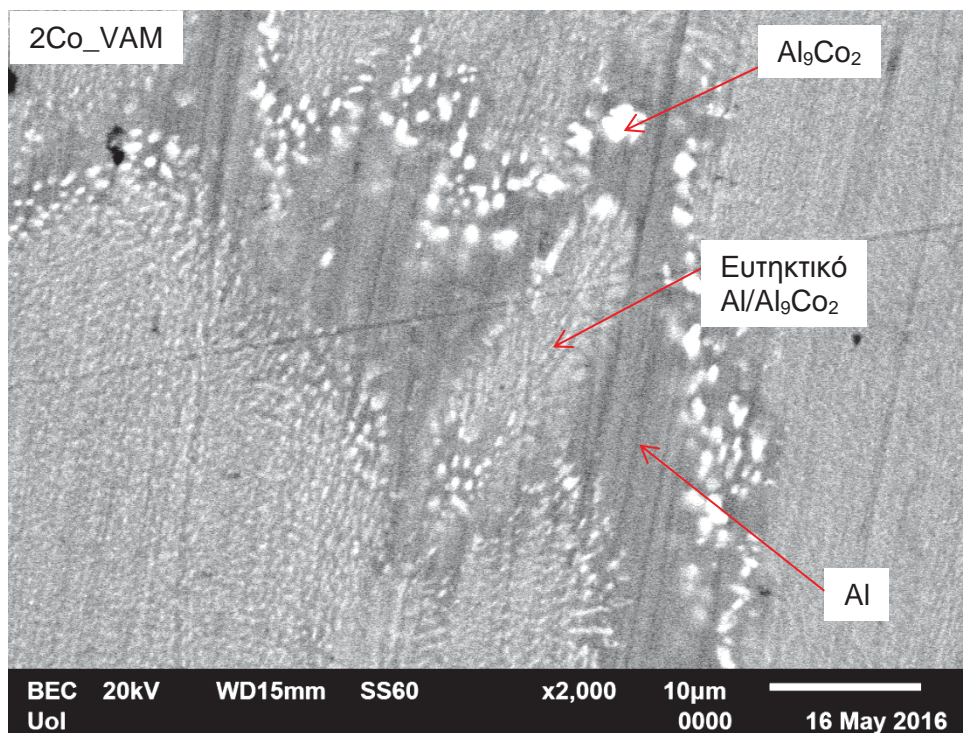
Στις **Εικόνες 6.1-6.7** παρατηρείται ότι η ευτηκτική Al_9Co_2 που εμφανίζεται με τη μορφή λωρίδων δεν είναι συνεχής. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζει μια μορφολογία που θυμίζει «τούβλα» σε μια διάταξη χαρακτηριστικής κατευθυντικότητας. Φαίνεται ότι υπήρχε η τάση η Al_9Co_2 να αναπτυχθεί σε ένα συνεχές μοτίβο κατευθυνόμενων λωρίδων και τελικά αναπτύχθηκε σε μικρότερα τεμάχια. Η εξήγηση για αυτού του τύπου την ανάπτυξη βρίσκεται στις συνθήκες στερεοποίησης κατά τη διάρκεια της ευτηκτικής αντίδρασης για το σχηματισμό της Al_9Co_2 . Σύμφωνα με την κλασική θεωρία πυρηνοποίησης του Jackson [4-5], ένας κρύσταλλος που έχει δημιουργηθεί, για να συνεχίσει να αναπτύσσεται, πρέπει να υπάρχει ένας βαθμός υπόψυξης και να διατηρηθεί μπροστά από το μέτωπο ανάπτυξης του κρυστάλλου. Όπως είναι γνωστό, η υπόψυξη αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού στερεοποίησης και σαν αποτέλεσμα, η ικανότητα διάχυσης των κραματικών στοιχείων στο τήγμα μειώνεται [6]. Κατά την έναρξη της ευτηκτικής αντίδρασης, όπου ο ρυθμός ψύξης είναι υψηλός, αναπτύσσονται οι πρώτες μονάδες ευτηκτικής Al_9Co_2 . Παρόλα αυτά, ο σχηματισμός τους απεμπλουτίζει το παρακείμενο τήγμα από κοβάλτιο και σαν αποτέλεσμα, η απαραίτητη υπόψυξη ώστε να συνεχιστεί η ανάπτυξη του κρυστάλλου Al_9Co_2 παύει να υπάρχει. Σαν αποτέλεσμα, η Al_9Co_2 δεν μπορεί να σχηματιστεί με μια συνεχόμενη μορφολογία και επιπρόσθετα, η κατευθυντικότητα που προκαλείται από τη χαρακτηριστική ροή θερμότητας κατά τη διάρκεια της τήξης τόξου εξασφαλίζει τη συγκεκριμένη διάταξη των ευτηκτικών Al_9Co_2 [7].



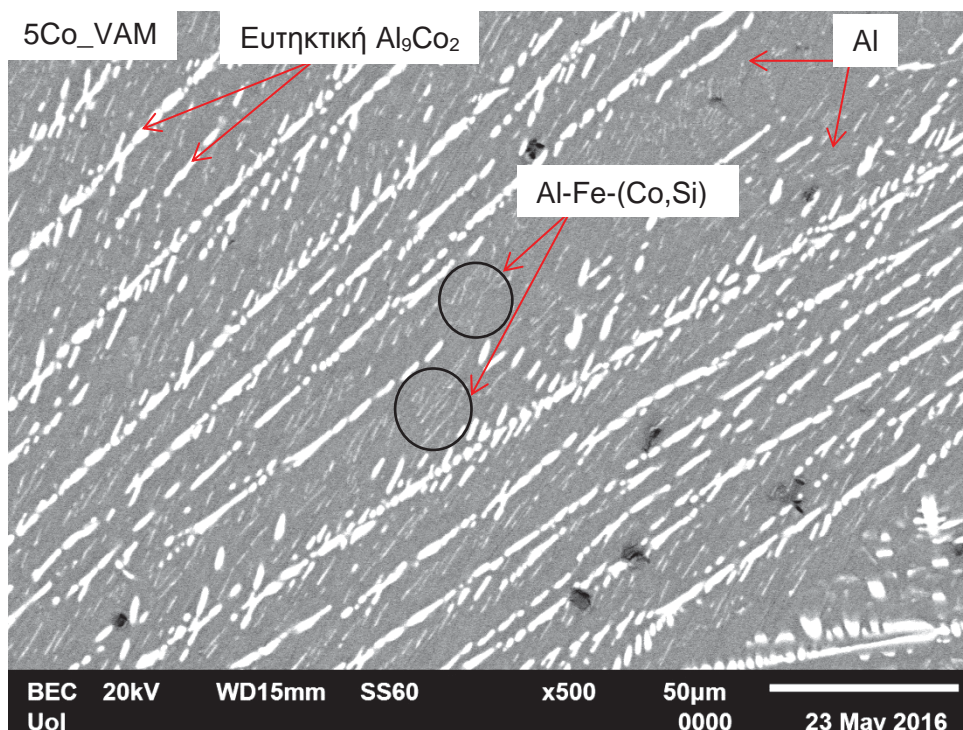
Εικόνα 6.1: Μικροδομή του κράματος Al-2 %κ.β. Cu που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.



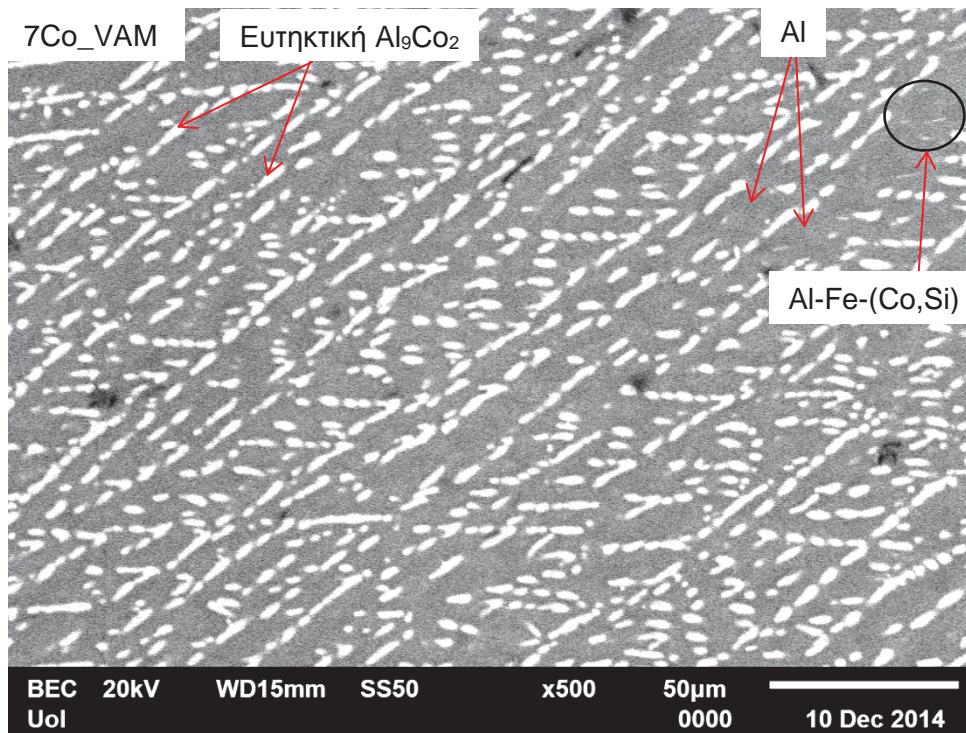
Εικόνα 6.2: Μικροδομή του κράματος Al-2 %κ.β. Cu που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.



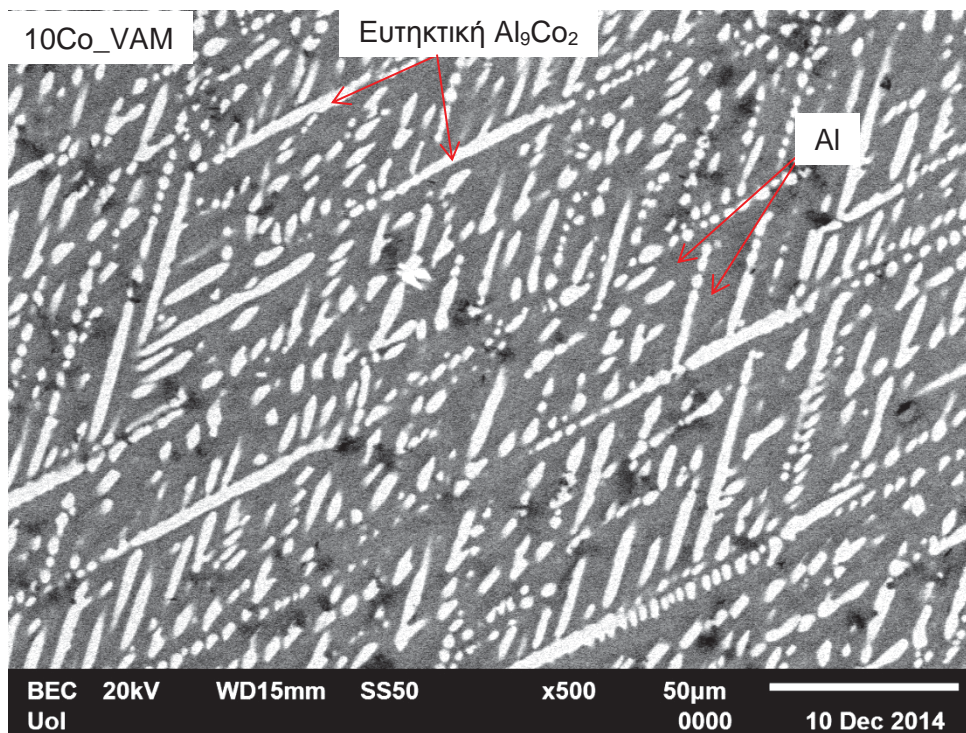
Εικόνα 6.3: Μικροδομή του κράματος Al-2 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.



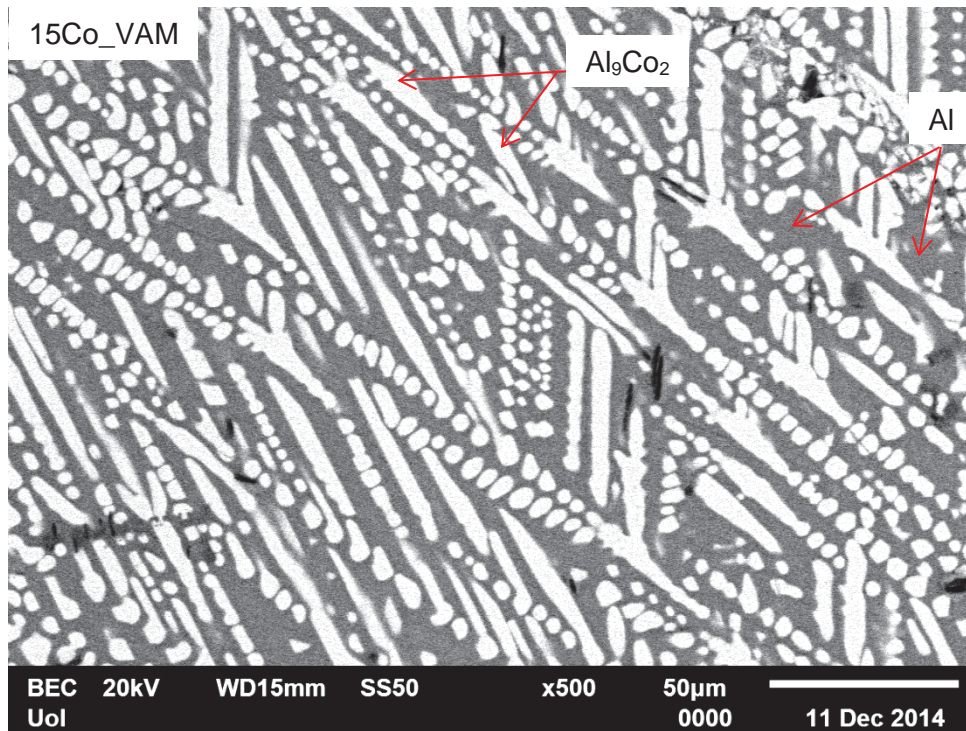
Εικόνα 6.4: Μικροδομή του κράματος Al-5 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.



Εικόνα 6.5: Μικροδομή του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.



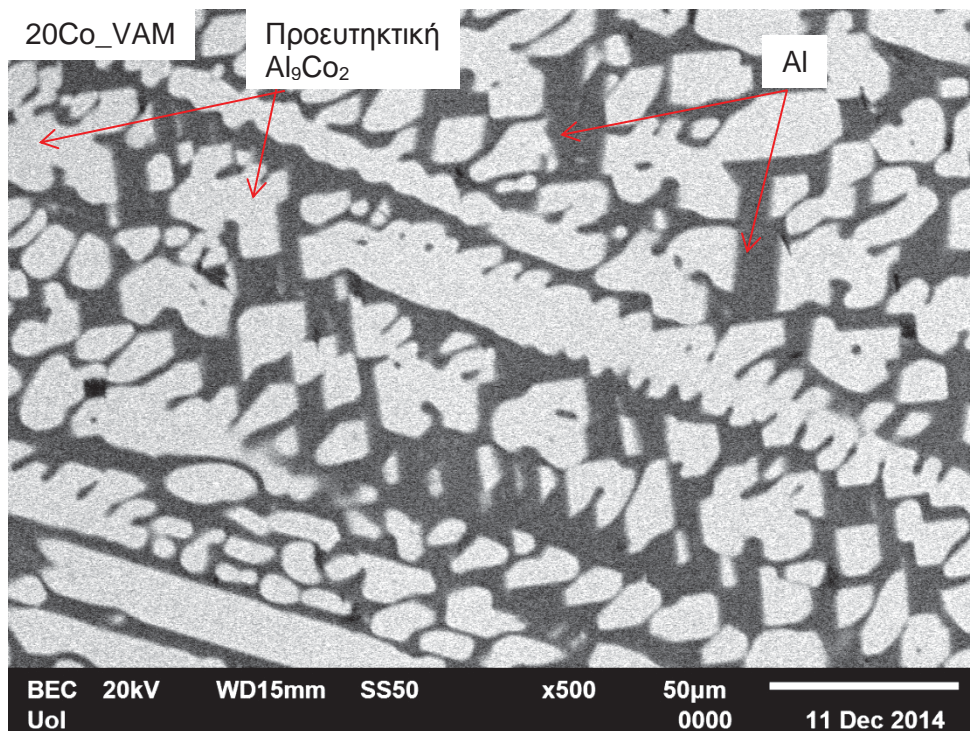
Εικόνα 6.6: Μικροδομή του κράματος Al-10 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.



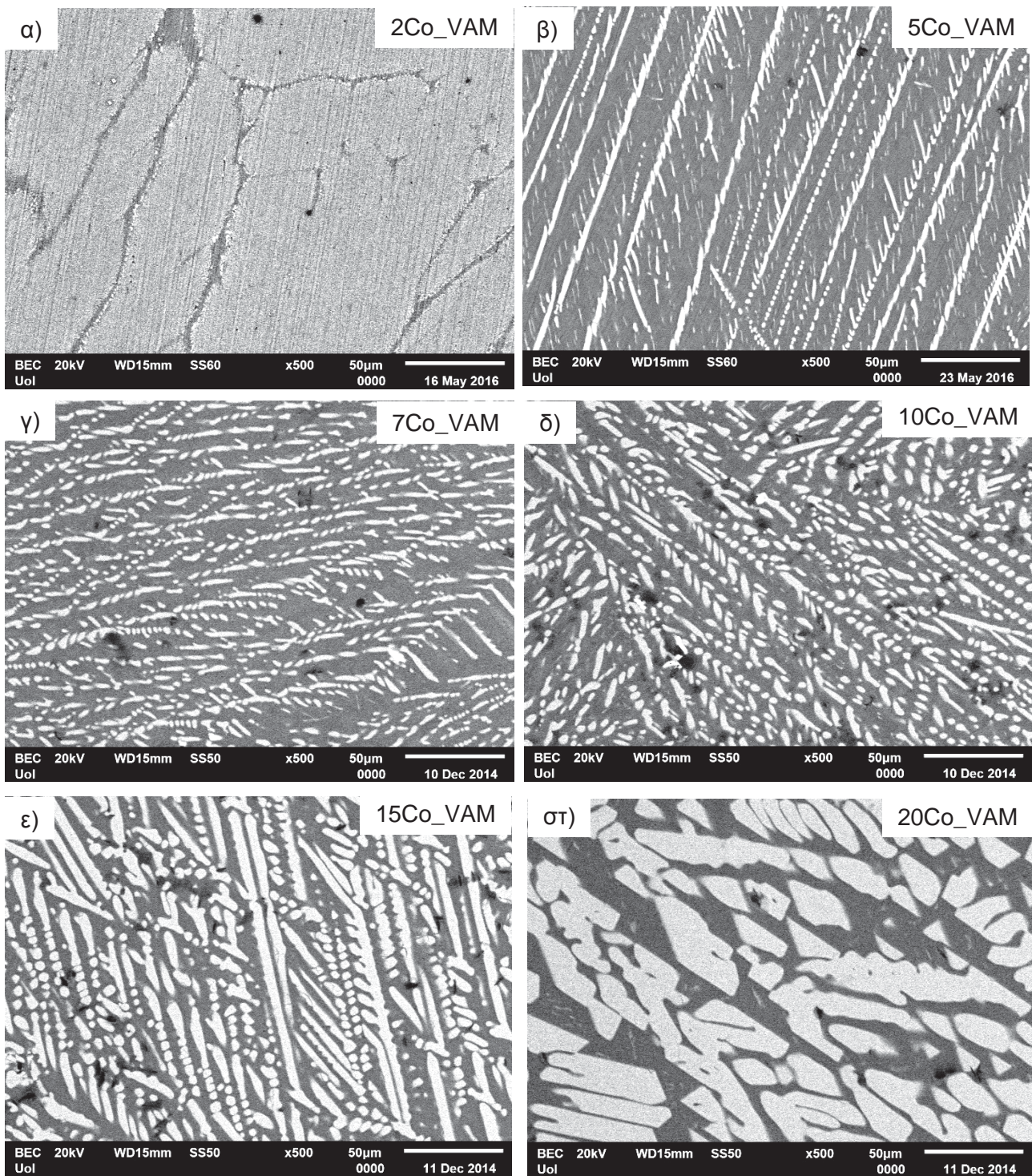
Εικόνα 6.7: Μικροδομή του κράματος Al-15 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.

Στην περίπτωση του κράματος Al-20 %κ.β. Co (**Εικόνα 6.8**) παρατηρείται μια διαφορετική μορφολογία. Η ενδομεταλλική ένωση έχει τη μορφή ευμεγεθών σωματιδίων και «λεπίδων». Αυτή η μορφολογία υποδεικνύει ότι υπάρχει η πιθανότητα σχηματισμού εκτενούς προευτηκτικής Al_9Co_2 , όπως έχουν δείξει και στις εργασίες τους οι Sater et al. [8-9]. Πιο συγκεκριμένα, οι συγγραφείς αυτών των εργασιών παρατήρησαν ότι η έκταση των αδρομερών κατακρημνισμάτων Al_9Co_2 σε ταχέως στερεοποιούμενα κράματα αλουμινίου, αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου ή τη μείωση της ταχύτητας στερεοποίησης. Μια πιθανή εξήγηση για αυτόν τον τύπο ανάπτυξης βασίζεται στους διαφορετικούς συντελεστές θερμικής αγωγιμότητας του Al και της Al_9Co_2 . Η Al_9Co_2 , που είναι ένα πολύπλοκο μεταλλικό κράμα, έχει χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας [10] και σημαντικά χαμηλότερο συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με το αλουμίνιο. Συνεπώς, ο ρυθμός απόψυξης της είναι χαμηλότερος σε σχέση με αυτόν του αλουμινίου. Έτσι, στην περίπτωση υψηλής συγκέντρωσης κοβαλτίου, το προευτηκτικό στάδιο δεν μπορεί να κατασταλεί και η ανάπτυξη αδρομερούς προευτηκτικής Al_9Co_2 λαμβάνει χώρα. Αυτή η ερμηνεία είναι σε συμφωνία με την εργασία των Garrett και Sanders [11], σύμφωνα με την οποία η αδρομερής Al_9Co_2 σε υπερευτηκτικά ταχέως στερεοποιούμενα κράματα Al-Co είναι προευτηκτικής φύσεως και πυρηνοποιείται άμεσα από το τήγμα. Ο σχηματισμός της σχετίζεται με σχετικά χαμηλούς ρυθμούς απόψυξης. Η μείωση του ρυθμού απόψυξης είναι η αιτία για την αύξηση της έκτασης της αδρομερούς ενδομεταλλικής ένωσης Ag_3Sn σε βάρος της ευτηκτικής μορφολογίας σε ένα

υπερευθηκτικό κράμα Sn-Ag που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου [12]. Οι Menon και Suryanarayana [13] έδωσαν μια εναλλακτική ερμηνεία για την ύπαρξη αδρομερούς προευθηκτικής Al_9Co_2 στη μικροδομή ταχέως στερεοποιούμενου κράματος Al-5 %κ.β. Co που σχετίζεται με την αστάθεια του υπέρκορου στερεού διαλύματος. Λόγω του υψηλού ποσοστού κοβαλτίου, το υπέρκορο στερεό διάλυμα, είναι τόσο ασταθές, που κατά την απόψυξη, το διαλυμένο κοβάλτιο απορρίπτεται και συσσωρεύεται μέχρις ότου να είναι δυνατός ο σχηματισμός της ενδομεταλλικής ένωσης. Ανακεφαλαιώνοντας, η αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου οδηγεί σε μείωση της έκτασης της ευθηκτικής Al_9Co_2 υπέρ της προευθηκτικής Al_9Co_2 .



Εικόνα 6.8: Μικροδομή του κράματος Al-20 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.

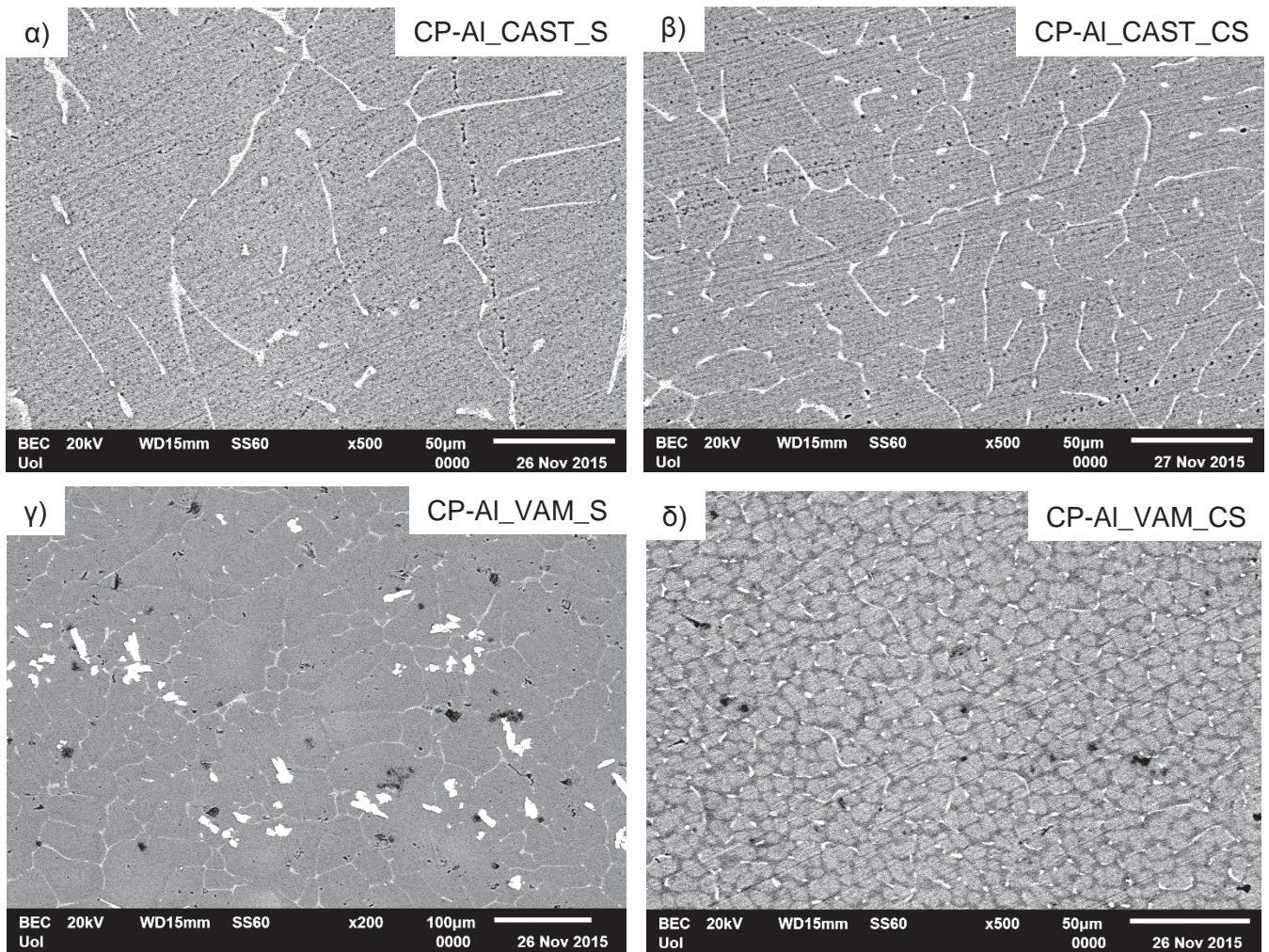


Εικόνα 6.9: Συγκριτική παρουσίαση των μικροδομών των κραμάτων Al-Co που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου: α) Al-2 %κ.β. Co, β) Al-5 %κ.β. Co, γ) Al-7 %κ.β. Co, δ) Al-10 %κ.β. Co, ε) Al-15 %κ.β. Co και στ) Al-20 %κ.β. Co.

6.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΕ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Στην **Εικόνα 6.10** απεικονίζεται η μικροδομή της επιφάνειας εμπορικά καθαρού αλουμινίου (Al1050) που παρασκευάστηκε με χύτευση (**Εικόνα 6.10α**) και τήξη τόξου (**Εικόνα 6.10γ**) αντίστοιχα, μετά από χημική προσβολή με 1M NaOH [14]. Στην **Εικόνα 6.10β** εμφανίζεται η μικροδομή της τομής εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση και στην **Εικόνα 6.10δ** η μικροδομή της τομής εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου μετά από χημική προσβολή με NaOH.

Κατά την εξέταση του μεγέθους των κόκκων της επιφάνειας μεταξύ των δυο διαφορετικών τεχνικών παρασκευής, το δείγμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει μικρότερη κοκκομετρία (~10 μm) σε σχέση με το αντίστοιχο που παρασκευάστηκε με χύτευση (~50 μm). Η διαφορά στο μέγεθος της κοκκομετρίας γίνεται πιο εμφανής κατά την εξέταση των τομών όπου το μέγεθος κόκκων του δείγματος που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μικρότερο σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη διαφορά του ρυθμού στερεοποίησης ανάμεσα στις δυο μεθόδους παρασκευής. Με την τήξη τόξου ο ρυθμός απόψυξης του κράματος είναι σημαντικά πιο γρήγορος με αποτέλεσμα την παρασκευή πιο λεπτόκοκκων μικροδομών. Αξίζει να σημειωθεί ότι η περιφέρεια των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου, ψύχεται πιο αργά σε σχέση με τον πυρήνα τους, οδηγώντας έτσι σε διαφορές στο μέγεθος της κοκκομετρίας ανάμεσά τους. Σε κάθε περίπτωση, οι ρυθμοί απόψυξης είναι σημαντικά ταχύτεροι σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό κράμα, οδηγώντας στην παρασκευή εμπορικά καθαρού αλουμινίου με σημαντικά μικρότερη κοκκομετρία. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τη στοιχειακή ανάλυση των παραχθέντων κραμάτων εντοπίστηκαν μικρές ποσότητες σιδήρου, γεγονός αναμενόμενο μιας και αποτελεί μια από τις συνηθέστερες ακαθαρσίες που συναντώνται στο εμπορικά καθαρό αλουμίνιο.



Εικόνα 6.10: Μικροδομή μετά από χημική προσβολή: α) επιφάνεια εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση β) τομή εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση, γ) επιφάνεια εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, δ) τομή εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου.

6.4 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ- ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ- ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

Ο Πίνακας 6.1 εμφανίζει τη μέγιστη ποσότητα κοβαλτίου που βρέθηκε διαλυμένη εντός της μήτρας αλουμινίου, το πορώδες καθώς και τις τιμές σκληρότητας και μικροσκληρότητας για τα παραχθέντα κράματα. Κατά τη μελέτη της μικροδομής των κραμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης ταυτοποιήθηκαν δυο φάσεις, η αAl και η Al₉Co₂. Η έκταση της Al₉Co₂ αυξάνει με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου, ένα εύρημα που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των φασμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ (Διάγραμμα 6.1). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μέγιστες ποσότητες κοβαλτίου που ανιχνεύτηκαν εντός της μήτρας αAl είναι σημαντικά μεγαλύτερες σε σχέση με τη μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο σε συνθήκες ισορροπίας [1]. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον υψηλό ρυθμό ψύξης που οδήγησε σε μικροδομές εκτός ισορροπίας και αύξησε τη μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο. Ο λόγος που γίνεται αναφορά μόνο στις μέγιστες τιμές διαλυτότητας είναι ότι σε όλες τις συστάσεις υπήρχε ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών διαλυμένου κοβαλτίου στη μήτρα αλουμινίου που ξεκινούσε από σχεδόν 0,1 %κ.α. Co. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το δείγμα κατά την τήξη βρισκόταν πάνω σε υδρόψυκτη βάση χαλκού οπότε η περιφέρεια του δείγματος ψυχόταν με ταχύτερους ρυθμούς σε σχέση με το εσωτερικό του, οδηγώντας σε μεγαλύτερα ποσοστά «παγιδευμένου» κοβαλτίου στη μήτρα αλουμινίου. Μια επιπρόσθετη εξήγηση είναι η αστάθεια του υπέρκορου στερεού διαλύματος. Λόγω αυτής της αστάθειας, η κατακρήμνιση της Al₉Co₂ μπορεί να ξεκινήσει άμεσα ακόμη και κατά τη διάρκεια της απόψυξης στη θερμοκρασία δωματίου [13]. Σύμφωνα με τους Menon και Suryanarayana [13], απαιτείται ρυθμός ψύξης υψηλότερος των 10⁷ K/s για το σχηματισμό ομογενούς υπέρκορου στερεού διαλύματος στο σύστημα Al-Co. Τέτοιοι ρυθμοί ψύξης είναι δυνατόν να επιτευχθούν μόνο με τεχνικές παρασκευής όπως το melt spinning.

Το πορώδες των παρασκευασθέντων κραμάτων Al-Co είναι πολύ χαμηλό αλλά έχει την τάση να αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου. Ένας από τους λόγους είναι ότι με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου, το ποσοστό της προευθηκτικής Al₉Co₂ που δημιουργείται απευθείας από το τήγμα αυξάνεται. Ο ρυθμός στερεοποίησής της είναι σχετικά χαμηλός και λαμβάνει χώρα πριν από τη στερεοποίηση του ευθηκτικού αλουμινίου. Λόγω της ταχείας ψύξης, το τήγμα αλουμινίου δεν προλαβαίνει να γεμίσει το χώρο ανάμεσα από τα γειτονικά σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης. Μια άλλη εξήγηση για το αυξημένο πορώδες στις υψηλότερες περιεκτικότητες κοβαλτίου είναι ότι με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου, αυξάνονται τα σημεία συγκέντρωσης τάσεων όπως οι ακμές των «λεπίδων» της ενδομεταλλικής ένωσης, ανάμεσα στους δένδριτες της Al₉Co₂ κλπ (Εικόνα 6.8). Μια άλλη

ερμηνεία για το χαμηλό πορώδες των χαμηλότερων συστάσεων είναι ότι η λεπτομερής και πυκνή μικροδομή δύναται να παρεμποδίσει το σχηματισμό ατελειών όπως το πορώδες.

Στο κράμα Al-20% κ.β. Co σε ορισμένα σημεία (**Εικόνα 6.8**) παρατηρούνται πόροι στο μέσον της ενδομεταλλικής ένωσης. Σε αυτή τη σύσταση είναι δυνατός ο σχηματισμός της ενδομεταλλικής ένωσης $Al_{13}Co_4$ σε περιοχές πλούσιες σε κοβάλτιο όπως φαίνεται και από το διάγραμμα περιθλασης ακτίνων-Χ (**Διάγραμμα 6.1**) αλλά και σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες [15]. Η συνύπαρξη της Al_9Co_2 με την $Al_{13}Co_4$ είναι αποτέλεσμα δυο περιτηκτικών αντιδράσεων [1]:



Συνεπώς η $Al_{13}Co_4$ αναμένεται να περιβάλλεται από την Al_9Co_2 . Αν υπάρχει σημαντική διαφορά στις πυκνότητες ανάμεσα στις δυο στερεές φάσεις της αντίδρασης (2), τότε ο μετασχηματισμός μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό πορώδους στη διεπιφάνεια $Al_9Co_2/Al_{13}Co_4$.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 6.1** φαίνεται ότι η σκληρότητα των κραμάτων αυξάνει σημαντικά με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου. Η αύξηση οφείλεται σε δυο λόγους: α) στην αύξηση της έκτασης της σκληρής φάσης Al_9Co_2 και αντίστοιχη μείωση της έκτασης της μήτρας αAl, β) στην ενισχυτική δράση του μηχανισμού δημιουργίας στερεού διαλύματος με τη διάλυση κοβαλτίου εντός της μήτρας αλουμινίου. Πράγματι, όσον αφορά τη δεύτερη εξήγηση, με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου αυξάνει η μικροσκληρότητα της μήτρας αλουμινίου. Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο με τη μορφή ελάσματος εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερη σκληρότητα σε σχέση με το χυτό εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την υψηλή πυκνότητα διαταραχών που εισάγονται στο κράμα κατά την κατεργασία της έλασης. Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε την υψηλότερη σκληρότητα σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με άλλες τεχνικές, λόγω της εκλέπτυνσης κόκκου που επιτυγχάνεται κατά την παρασκευή.

Πίνακας 6.1: Δεδομένα σχετικά με τη σύσταση, το πορώδες, τη σκληρότητα και τη μικροσκληρότητα των μελετώμενων κραμάτων (οι τιμές μικροσκληρότητας για το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου δεν αναφέρονται λόγω πολύ μικρού μεγέθους κόκκου. Η μικροσκληρότητα της μήτρας του Al-20 %κ.β. Co αναφέρεται με επιφύλαξη λόγω της μικρής διαθέσιμης επιφάνειας μήτρας για μέτρηση)

Κράμα	Ποσοστό Al ₂ O ₃ (κ.ο.)	Περιεκτικότητα σε Co της Al ₂ O ₃ (κ.α.)	Μέγιστη ποσότητα Co στη μήτρα Al (κ.α)	2-D Πορώδες (%)	Σκληρότητα (HB ₁₀)	Μικροσκληρότητα μήτρας Al (HV 1gf/10 s)
CP-Al_SHEET	-	-	-	-	35 ± 1	-
CP-Al_CAST	-	-	-	-	32 ± 0	33 ± 2
CP-Al_VAM	-	-	-	-	39 ± 2	-
Al-2Co	19 ± 2	16.24 ± 0.89	0.78	0.34 ± 0.09	42 ± 2	47 ± 8
Al-5Co	30 ± 2	16.32 ± 0.78	0.64	0.31 ± 0.05	47 ± 4	50 ± 5
Al-7Co	36 ± 3	16.25 ± 1.19	0.59	0.33 ± 0.07	52 ± 4	57 ± 3
Al-10Co	41 ± 1	17.35 ± 0.55	1.89	0.40 ± 0.03	55 ± 6	71 ± 11
Al-15Co	50 ± 1	17.10 ± 0.86	1.82	0.57 ± 0.06	65 ± 6	76 ± 11
Al-20Co	63 ± 1	17.14 ± 1.35	5.51	0.59 ± 0.04	95 ± 10	94 ± 17

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. J. McAllister, The Al-Co (Aluminum-Cobalt) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagram*, 1989, 10, 646-650.
2. S. G. Menshikova, I. G. Shirinkina, I. G. Brodova, V. I. Ladyanov, A. A. Suslov, Structure of thin ribbons from an Al-Co alloy under rapid cooling, *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, 58, 393-399.
3. R. S. Barclay, H. W. Kerr, P. Niessen, Off-eutectic composite solidification and properties in Al-Ni and Al-Co alloys, *Journal of Materials Science*, 1971, 6, 1168-1173.
4. K. A. Jackson, Crystal growth kinetics, *Materials Science Engineering*, 1984, 65, 7-13.
5. K. A. Jackson, The interface kinetics of crystal growth processes, *Interface Science*, 2002, 10, 159-169.
6. Y. Chen, H. M. Wang, Growth morphologies and mechanism of TiC in the laser surface alloyed coating on the substrate of TiAl intermetallics, *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 351, 304-308.
7. A. E. Karantzalis, A. Lekatou, E. Georgatis, Z. Arni, V. Drakopoulos, Solidification observations of vacuum arc melting processed Fe-Al-TiC composites: TiC precipitation mechanisms, *Materials Characterization*, 2011, 62, 1196-1204.
8. J. M. Sater, T. H. Sanders, R. K. Garrett, Characterization of rapidly solidified materials. In Rapidly solidified powder aluminum alloys; M. E Fine, E. A. Starke Eds.; ASTM STP 890, ASTM: Philadelphia, PA, USA, 1986.
9. J. M. Sater, T. H. Sanders, A quantitative microscopy investigation of melt spun Al-10 wt.% Co. In Rapidly solidified materials; P. W. Lee, R. S. Carbonara Eds.; ASM: Ohio, OH, USA, 1986.
10. A. Bilusic, I. Smiljanic, Z. Bihar, D. Stanic, A. Smontara, Heat conduction in complex metallic alloys, *Croatian Chemical Acta*, 2010, 83, 21-25.
11. R. K. Garrett, T. H. Sanders, The formation of coarse intermetallics in rapidly solidified Al-Co alloys, *Materials Science Engineering*, 1983, 60, 269-274.
12. J. Shen, Y. Liu, Y. Han, P. Zhang, H. Gao, Formation of bulk intermetallic compounds Ag₃Sn in slowly-cooled lead-free Sn-4.0 wt pct Ag solders, *Journal of Materials Science Technology*, 2005, 21, 827-830.
13. J. Menon, C. Suryanarayana, Metallography of a melt-quenched aluminum-cobalt alloy, *Metallography*, 1988, 21, 179-197.
14. ASM Handbook, Volume 9, Metallography and Microstructures, 2004, ISBN 0-87170-706-3.

15. A. Lekatou, A. K. Sfikas, A. E. Karantzalis, D. Sioulas, Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys, *Corrosion Science*, 2012, 63, 193-209.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

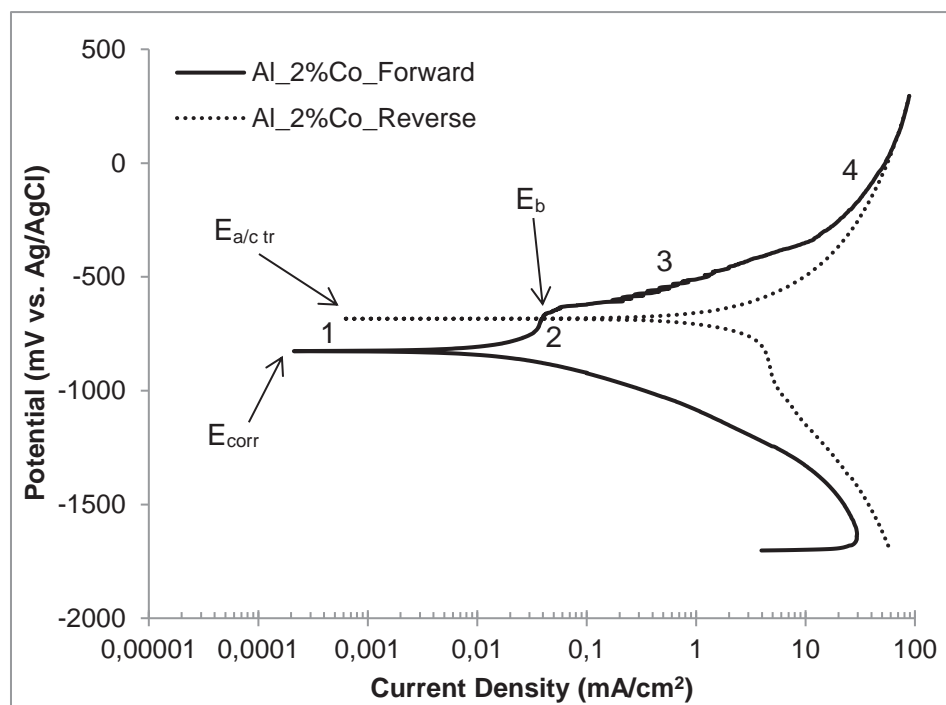
7.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

Στα **Διαγράμματα 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6**, απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co και Al-20 %κ.β. Co, αντίστοιχα, σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου.

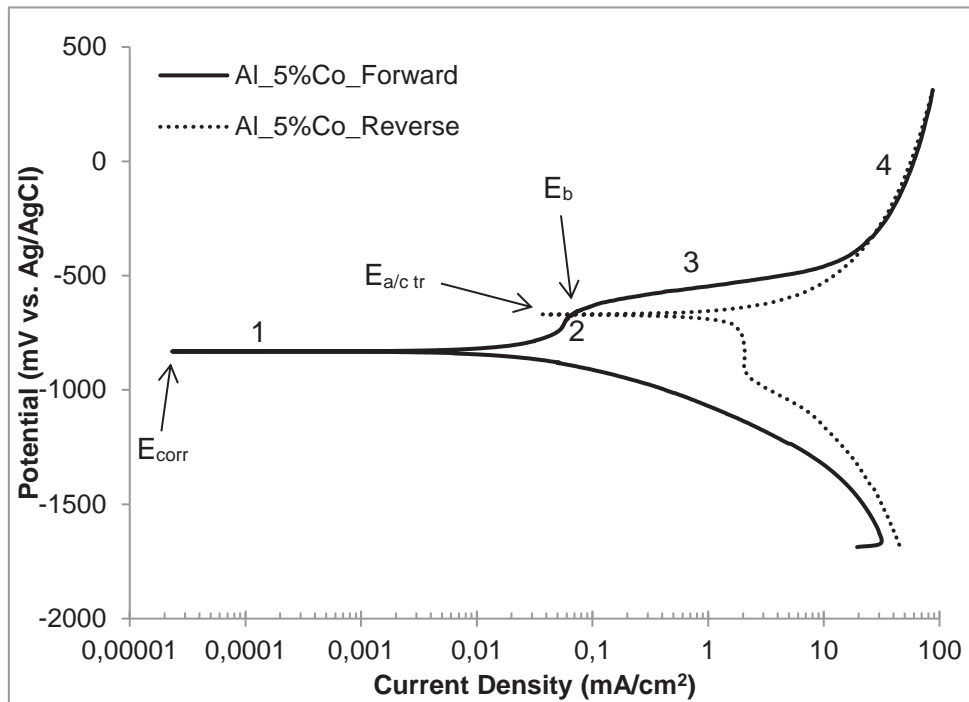
Το ανοδικό κομμάτι των καμπυλών πόλωσης χωρίζεται σε τέσσερις διακριτές περιοχές. Στο στάδιο 1 λαμβάνει χώρα ενεργή διάβρωση ενώ στο στάδιο 2 η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε ένα εύρος δυναμικού περίπου ίσο με 100 mV. Μετά το δυναμικό κατάρρευσης (E_b), ακολουθεί το στάδιο 3 όπου παρατηρείται μια απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος για περίπου δύο τάξεις μεγέθους. Τέλος, στο στάδιο 4 η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε πολύ υψηλές τιμές. Η ομοιότητα των καμπυλών πόλωσης των κραμάτων Al-Co ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο υποδεικνύει παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης σε όλα τα κράματα Al-Co.

Το στάδιο 1 σχετίζεται με την επιλεκτική διάβρωση της μήτρας αλουμινίου, καθώς η ενδομεταλλική ένωση Al_3Co_2 είναι πιο ευγενής σε σχέση με τη μήτρα [1]. Το στάδιο 2 όπου η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σχετίζεται με το σχηματισμό επιφανειακών επιστρωμάτων στη μήτρα αλουμινίου. Αυτός ο ισχυρισμός ενισχύεται από τις ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των οξειδίων του αλουμινίου, που είναι πιο αρνητικές σε σχέση με τις ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των οξειδίων του κοβαλτίου [2-4]. Το δυναμικό κατάρρευσης (E_b) για τα κράματα Al-Co, είναι συγκρίσιμο με το δυναμικό κατάρρευσης του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση. Συνεπώς συνάγεται ότι η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος στο στάδιο 3 σχετίζεται με διάβρωση οπών της μήτρας αλουμινίου. Πράγματι, ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης κατά το στάδιο 3 καθώς και η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος κατά το στάδιο αυτό επιβεβαιώνουν ότι το στάδιο 3, οφείλεται στη διάβρωση οπών της μήτρας αλουμινίου. Κατά το στάδιο 4 παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται σε πολύ υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ασταθών προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των κραμάτων.

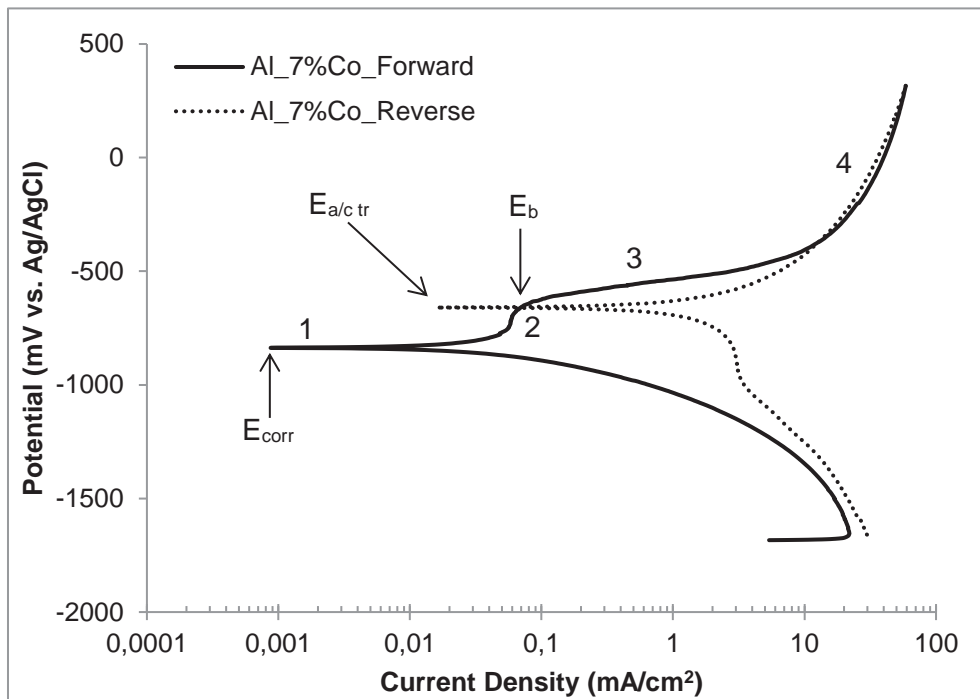
Επιπρόσθετα, κατά την ανάστροφη πόλωση στα στάδιο 4, ο βρόγχος υστέρησης που δημιουργείται είναι θετικός. Στη συνέχεια της ανάστροφης πόλωσης, κατά το στάδιο 3, ο βρόγχος γίνεται αρνητικός, γεγονός που δείχνει ότι επανενεργοποιούνται οι οπές που κατά το στάδιο 4 είχαν καλυφθεί από ασταθή προϊόντα διάβρωσης. Στη συνέχεια, ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης γίνεται θετικός σε δυναμικό σχεδόν ταυτόσημο με το δυναμικό κατάρρευσης ($E_r \approx E_b$). Επιπρόσθετα, το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση είναι ευγενέστερο σε όλα τα κράματα Al-Co σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης, γεγονός που υποδεικνύει το σχηματισμό πιο ευγενών προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια των κραμάτων κατά την ανάστροφη πόλωση. Συνεπώς συμπεραίνεται ότι η αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης των κραμάτων Al-Co είναι υψηλή.



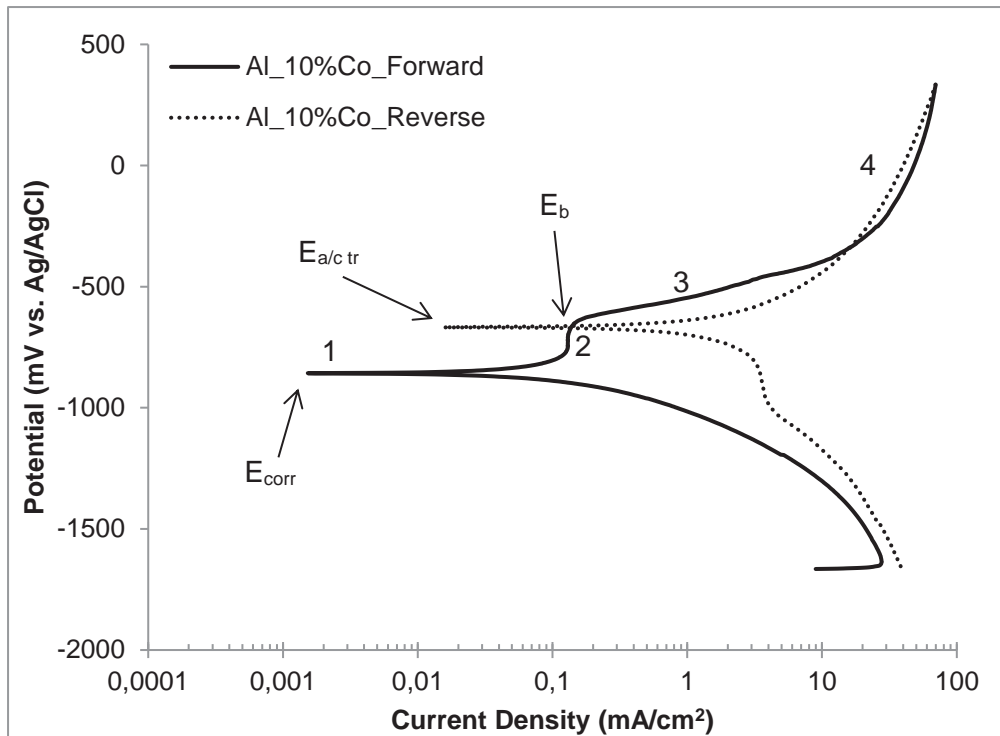
Διάγραμμα 7.1: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-2 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



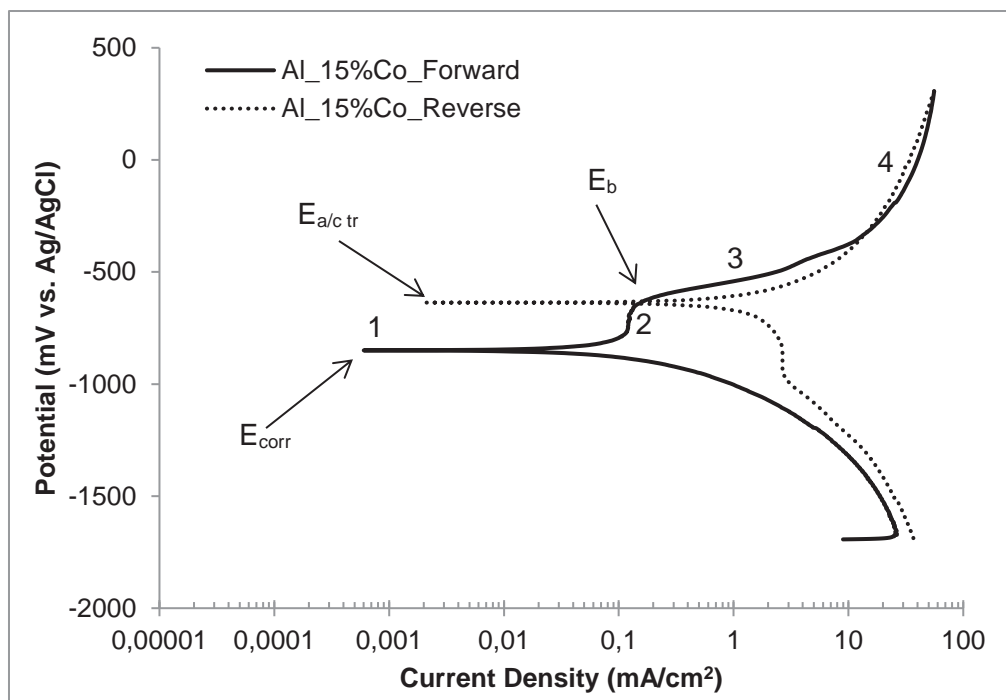
Διάγραμμα 7.2: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-5 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



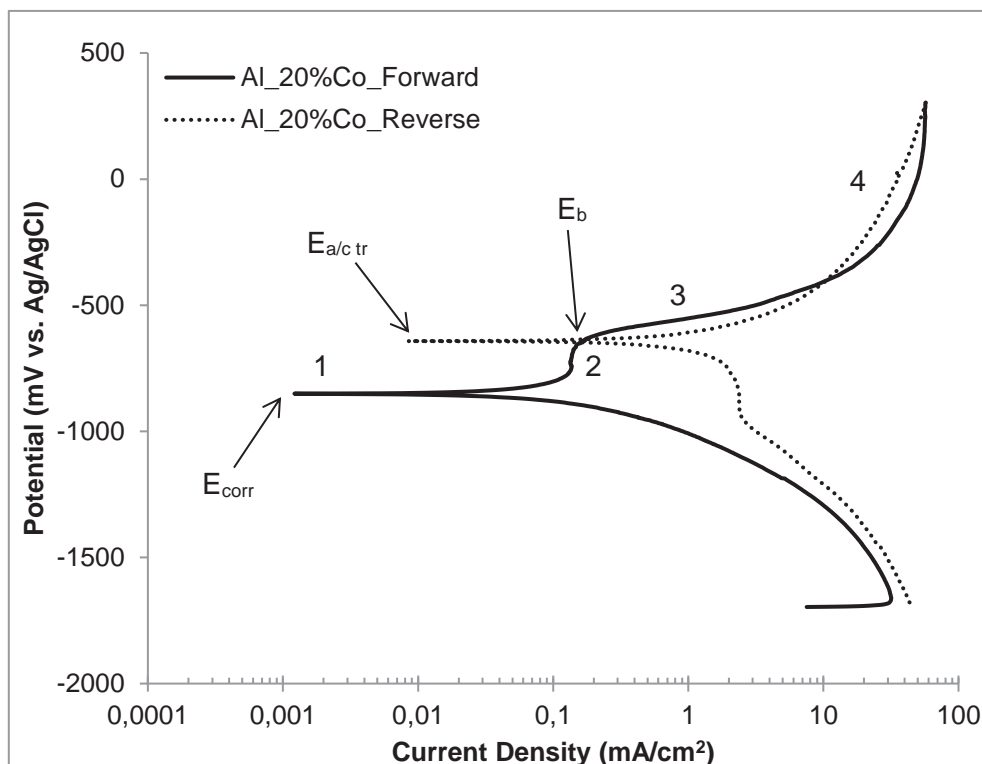
Διάγραμμα 7.3: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Διάγραμμα 7.4: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-10 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Διάγραμμα 7.5: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-15 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Διάγραμμα 7.6: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-20 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).

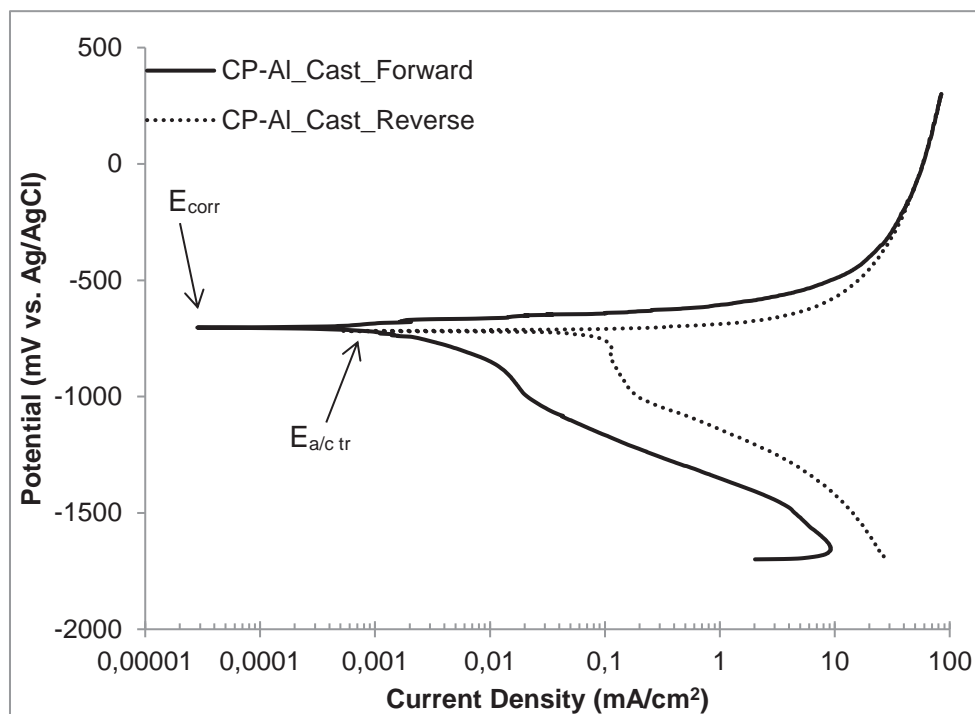
7.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

Στα **Διαγράμματα 7.7, 7.8, 7.9** και **7.10** παρουσιάζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, έλαση, τήξη τόξου καθώς και ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα αντίστοιχα. Όλες οι καμπύλες είναι χαρακτηριστικές κραμάτων αλουμινίου: ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης δείχνει την υψηλή επιδεκτικότητα σε τοπικές μορφές διάβρωσης.

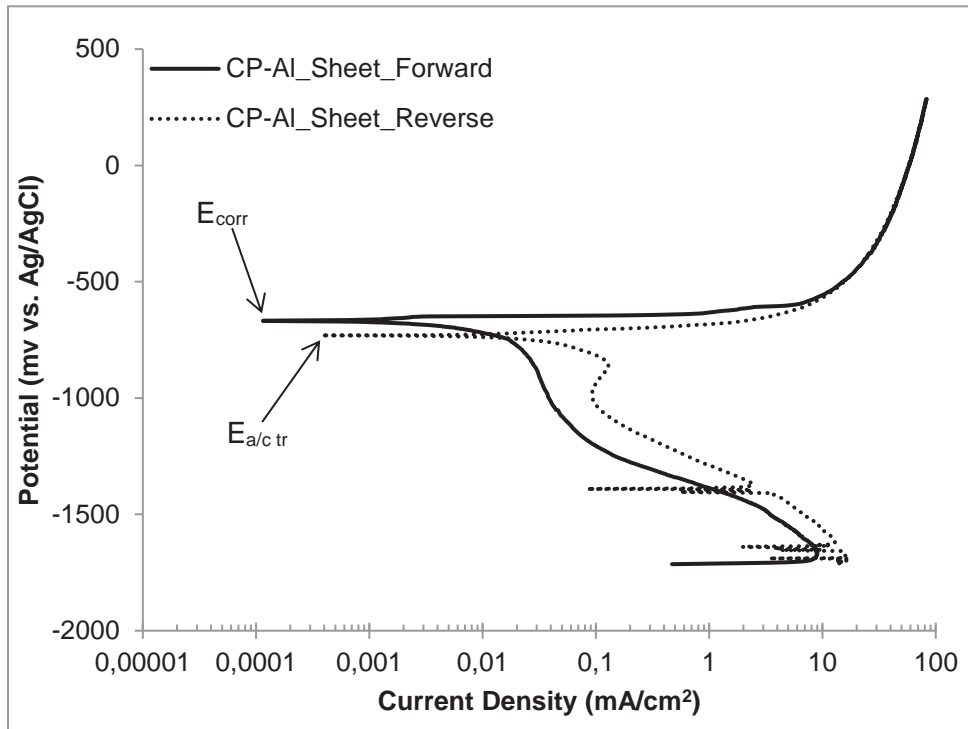
Το δυναμικό διάβρωσης των κραμάτων αλουμινίου είναι λίγες δεκάδες mV χαμηλότερο σε σχέση με το δυναμικό κατάρρευσης (E_b) όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλα κράματα αλουμινίου [5-6]. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται συχνά στα κράματα αλουμινίου σε περιβάλλον που προσομοιάζει το θαλασσινό νερό, γεγονός που δείχνει ότι η αναγωγή οξυγόνου ακόμα και στην κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος (ελεύθερη διάβρωση), συνήθως σε περιοχές του παθητικού επιστρώματος που έχουν ατέλειες, είναι αρκετή ώστε να αυξήσει το δυναμικό διάβρωσης σε τιμές κοντά στο δυναμικό αποκοπής [7]. Στην περίπτωση του εμπορικά καθαρού αλουμινίου, αυτές οι περιοχές που περιλαμβάνουν ατέλειες είναι κυρίως ακαθαρσίες που οδηγούν στο σχηματισμό ευτηκτικών ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe, Al-Fe-

Si. Οι ακαθαρσίες αυτές είναι πιο ευγενείς σε σχέση με τη μήτρα αλουμινίου, δημιουργούν γαλβανικά ζεύγη με το παρακείμενο αλουμίνιο μόλις το επίστρωμα της αλούμινας στη διεπιφάνεια αλουμινίου/ενδομεταλλικής ένωσης, αλουμινίου/ευτηκτικού μικροσυστατικού έχει λεπτύνει αρκετά, λόγω διάλυσης από την προσρόφηση των επιθετικών ανιόντων Cl⁻. Στη συνέχεια ακολουθεί επιλεκτική διάλυση του παρακείμενου αλουμινίου και δημιουργούνται μικρές οπές [8].

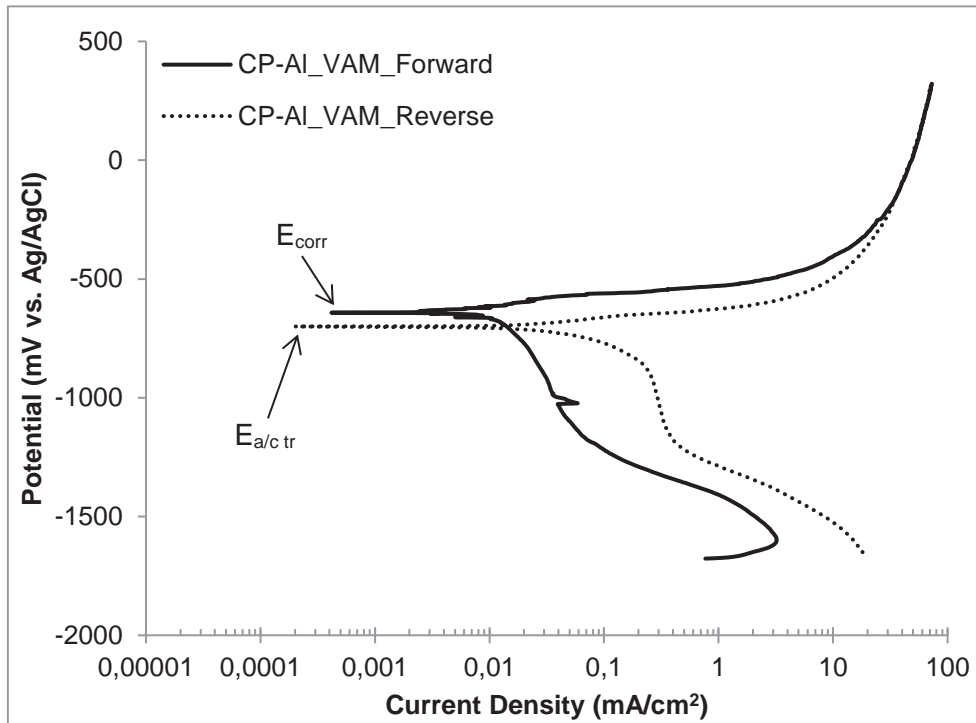
Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου επιδεικνύει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με το αντίστοιχο κράμα που παρασκευάστηκε με άλλες τεχνικές, όπως φαίνεται και από τις χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος στο στάδιο σταθεροποίησης της πυκνότητας ρεύματος, καθώς και στο χαμηλότερο ρυθμό αύξησης της πυκνότητας ρεύματος στο στάδιο της ενεργούς διάλυσης (**Διάγραμμα 7.10**). Η βελτιωμένη αυτή συμπεριφορά αποδίδεται στο φαινόμενο της εκλέπτυνσης κόκκου που έλαβε χώρα με την ταχεία ψύξη κατά το στάδιο παρασκευής του κράματος. Η εκλέπτυνση κόκκου αυξάνει την πυκνότητα ορίων κόκκων ανά μονάδα επιφάνειας, μειώνοντας έτσι την επίδραση των καθοδικών σωματιδίων που αναπτύσσονται στα όρια των κόκκων [9]. Δηλαδή, τα καθοδικά σωματίδια γίνονται μικρότερα λόγω μεγαλύτερης διασποράς στο μεγαλύτερο μήκος των ορίων κόκκων (μεγάλη άνοδος προς μικρή κάθοδο οδηγεί σε μείωση της ισχύος του γαλβανικού φαινομένου) [10].



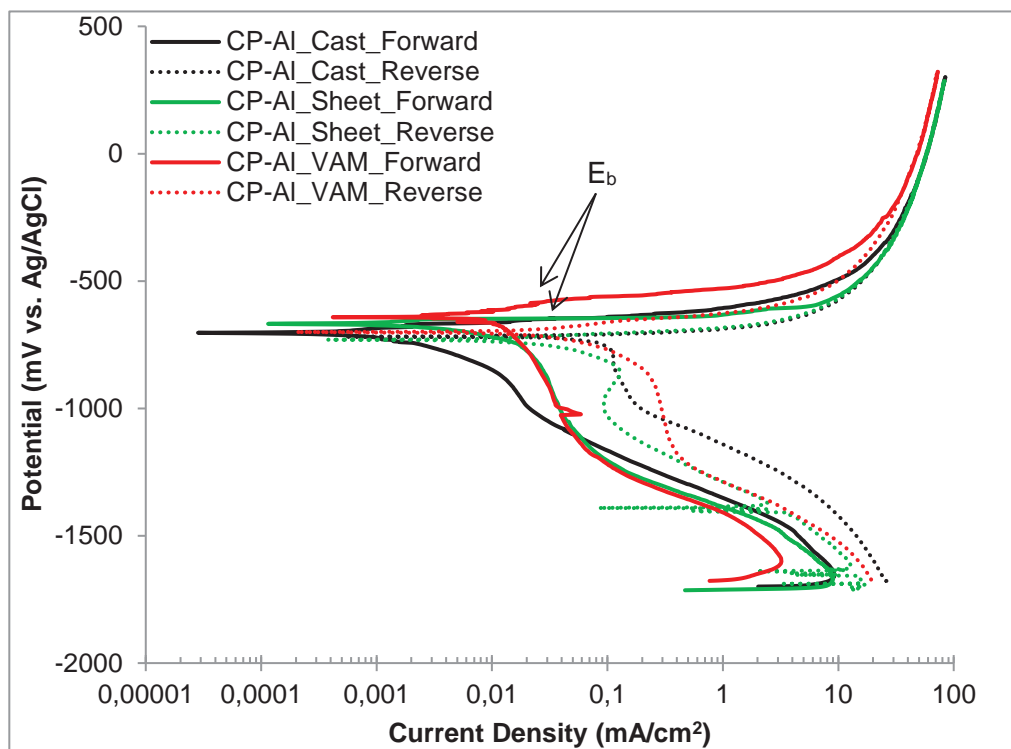
Διάγραμμα 7.7: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Διάγραμμα 7.8: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση ελατού εμπορικά καθαρού αλουμινίου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Διάγραμμα 7.9: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Διάγραμμα 7.10: Συγκριτικό διάγραμμα κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (Cast), έλαση (Sheet) καθώς και με τήξη τόξου (VAM) σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).

7.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

Στους Πίνακες 7.1, 7.2, 7.3 παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές τιμές (υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl, θ.δ.) που υπολογίστηκαν για τα κράματα Al-Co καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με διαφορετικές μεθόδους. Στο **Διάγραμμα 7.11** απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των κραμάτων Al-Co σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.). Στο **Διάγραμμα 7.12** παρουσιάζονται οι ορθές καμπύλες πόλωσης για τα κράματα Al-Co καθώς και η ορθή καμπύλη πόλωσης για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl, θ.δ.).

Ο Πίνακας 7.3 και το **Διάγραμμα 7.11** δείχνουν ότι τα κράματα με τις χαμηλότερες συστάσεις κοβαλτίου εμφανίζουν τις μικρότερες πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και τις μικρότερες πυκνότητες ρεύματος παθητικοποίησης (i_p). Βέβαια, οι τιμές αυτές βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους με τις αντίστοιχες μεγαλύτερων συστάσεων. Οι σχετικά χαμηλές τιμές κινητικής της διάβρωσης που αντιστοιχούν στα κράματα αυτά αποδίδονται στη λεπτή και ομοιόμορφη μικροδομή που εμφανίζουν. Τα κράματα μέχρι και για σύσταση ίση με 7 %κ.β.

Co, εμφανίζουν τις πιο λεπτές καθοδικές επιφάνειες (Al_9Co_2) σε σχέση με τις υψηλότερες συστάσεις. Σαν αποτέλεσμα, οι καθοδικές αυτές επιφάνειες δε συντελούν στην ενίσχυση των καθοδικών αντιδράσεων, και έτσι οδηγούν σε βραδεία κινητική της διάβρωσης. Επιπρόσθετα, η λεπτή και ομοιογενής μικροδομή τους καθώς και το χαμηλό πορώδες βοηθούν στο σχηματισμό ενός επιφανειακού οξειδίου με περιορισμένες ατέλειες που οδηγεί σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος στο στάδιο όπου η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί. Στις υψηλότερες συστάσεις, οι καθοδικές επιφάνειες της Al_9Co_2 είναι αρκετά μεγάλες ώστε να μπορούν να υποστηρίξουν τις καθοδικές αντιδράσεις. Επίσης, ο λόγος καθοδικών επιφανειών προς ανοδικές επιφάνειες αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο. Παρόλα αυτά, δε φαίνεται στον **Πίνακα 7.3** κάποια σημαντική αύξηση της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου. Αυτό οφείλεται στην παράλληλη αύξηση της έκτασης της Al_9Co_2 που εμφανίζει υψηλή αντίσταση σε διάβρωση καθώς και στη μείωση του ποσοστού διεπιφανειών φάσεων ανά μονάδα επιφανείας, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 6.9**.

Τα συγκρίσιμα δυναμικά διάβρωσης (**Πίνακας 7.1**) για όλα τα κράματα Al-Co μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι όλα τα κράματα ουσιαστικά αποτελούνται από δυο φάσεις, τη μήτρα αAl και την ενδομεταλλική ένωση Al_9Co_2 . Παρόλα αυτά, θα αναμενόταν με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου να αυξηθεί και το δυναμικό διάβρωσης, αφενός μεν λόγω της αύξησης του διαλυμένου κοβαλτίου στη μήτρα, αφετέρου λόγω του πιθανού σχηματισμού της πιο ευγενούς, σε σχέση με την Al_9Co_2 , $Al_{13}Co_4$ [1]. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι το κοβάλτιο που έχει διαλυτοποιηθεί εντός της μήτρας δεν είναι καθόλου ομοιογενώς κατανεμημένο ενώ η έκταση της $Al_{13}Co_4$ όπως έχει φανεί και από την ανάλυση με XRD/SEM είναι πολύ μικρή. Μια άλλη εξήγηση είναι ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο πιθανώς να οδηγεί σε αύξηση των εσωτερικών τάσεων όπως φαίνεται και από την αύξηση του διαλυμένου κοβαλτίου στη μήτρα καθώς και από το σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων με τη μορφή λεπίδων. Όσον αφορά τη φάση Al_9Co_2 , έχει φανεί ότι οι αδρομερείς ενώσεις $Al_9(Fe,Co,Ni)_2$ στο κράμα Al-Fe-Co-Ni έδρασαν ως συγκεντρωτές τάσεων [11]. Όπως είναι γνωστό, οι τάσεις μπορούν να αυξήσουν την ενέργεια ενός μεταλλικού συστήματος, και έτσι να οδηγήσουν σε μεταβολή των τιμών ηλεκτροχημικού δυναμικού προς πιο «ενεργές» τιμές [12]. Όπως είναι γνωστό, το δυναμικό διάβρωσης ενός γαλβανικού κελιού εκφράζει την ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελιού και συνεπώς τη θερμοδυναμική τάση για διάβρωση [10].

Η ανωτερότητα των κραμάτων Al-Co σε σχέση με τα κράματα αλουμινίου εμπορικής καθαρότητας όσον αφορά τη συμπεριφορά σε τοπικές μορφές διάβρωσης μπορεί να φανεί στον **Πίνακα 7.1**, **Πίνακα 7.2** και στο **Διάγραμμα 7.12**. Τα κράματα Al-Co εμφανίζουν μια παθητική περιοχή μικρής έκτασης, έχουν πιο ευγενείς τιμές $E_{a/c\ tr}$ σε σχέση με το E_{corr} (ο αρνητικός βρόγχος υστέρησης όπως αναφέρθηκε γίνεται θετικός σε δυναμικό περίπου ίσο με το E_b), ενώ και στο στάδιο 4 εμφανίζουν πιο χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος (**Διάγραμμα**

7.12). Σε αντίθεση, στο εμπορικά καθαρό αλουμίνιο η τοπική διάβρωση υφίσταται ήδη στο δυναμικό διάβρωσης.

Πίνακας 7.1: Ηλεκτροχημικές τιμές για τα κράματα Al-Co και εμπορικά καθαρό αλουμίνιο σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου. E_{corr} : δυναμικό διάβρωσης, $E_{a/c\ tr}$: δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, E_{cp} : δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης, E_b : δυναμικό κατάρρευσης. (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

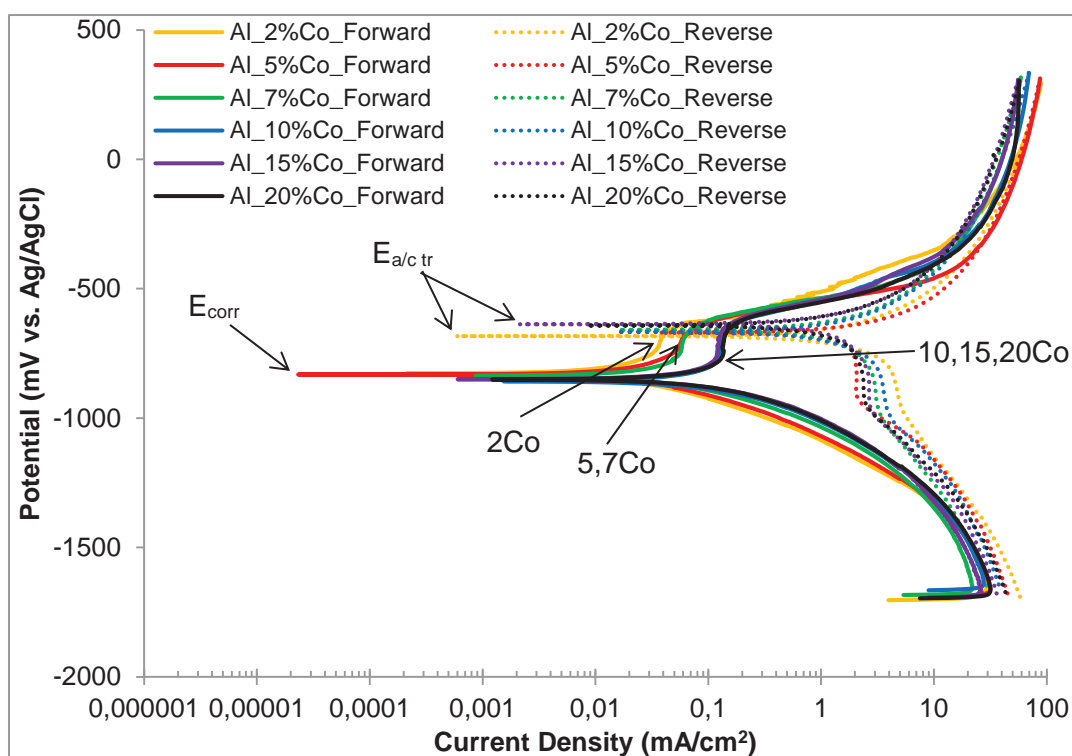
Κράμα	E_{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	$E_{a/c\ tr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	E_b (mV vs. Ag/AgCl)	E_{cp} (mV vs. Ag/AgCl)
CP-Al_VAM	-649 ± 11	-711 ± 18	-578 ± 13	-
CP-Al_CAST	-682 ± 36	-726 ± 12	-628 ± 42	-
CP-Al_SHEET	-657 ± 4	-754 ± 19	-634 ± 15	-
Al-2Co	-818 ± 19	-683 ± 2	-681 ± 4	-747 ± 5
Al-5Co	-842 ± 12	-672 ± 6	-666 ± 7	-757 ± 2
Al-7Co	-826 ± 36	-655 ± 17	-647 ± 12	-772 ± 12
Al-10Co	-829 ± 23	-641 ± 25	-637 ± 25	-763 ± 21
Al-15Co	-805 ± 23	-643 ± 15	-640 ± 15	-755 ± 23
Al-20Co	-822 ± 22	-627 ± 18	-630 ± 8	-763 ± 15

Πίνακας 7.2: Ηλεκτροχημικές τιμές για τα κράματα Al-Co και εμπορικά καθαρό αλουμίνιο σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου. E_{corr} : δυναμικό διάβρωσης, $E_{a/c\ tr}$: δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, E_{cp} : δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης, E_b : δυναμικό κατάρρευσης. (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

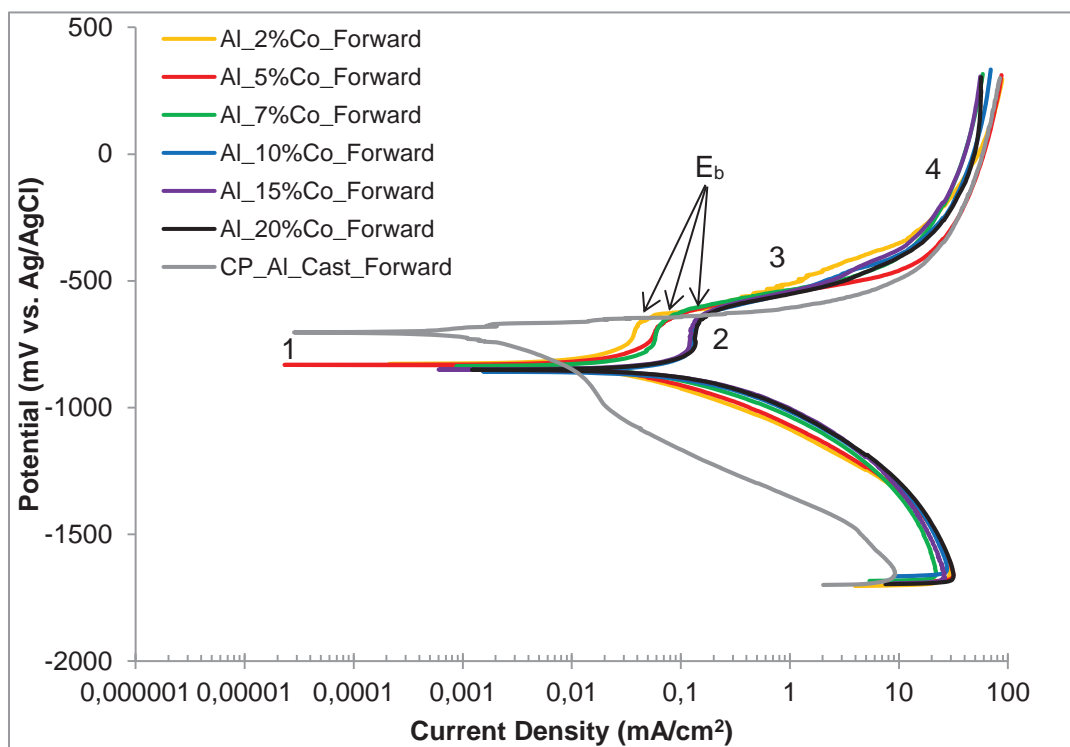
Κράμα	$E_{a/c\ tr} - E_{corr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$E_{cp} - E_{corr}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$E_b - E_{cp}$ (mV vs. Ag/AgCl)	$E_b - E_{corr}$ (mV vs. Ag/AgCl)
CP-Al_VAM	-62 ± 7	-	-	71 ± 2
CP-Al_CAST	-44 ± 24	-	-	54 ± 6
CP-Al_SHEET	-97 ± 15	-	-	23 ± 11
Al-2Co	134 ± 19	71 ± 2	66 ± 1	197 ± 15
Al-5Co	169 ± 8	91 ± 10	193 ± 7	176 ± 5
Al-7Co	171 ± 19	54 ± 24	98 ± 0	179 ± 24
Al-10Co	188 ± 2	66 ± 2	126 ± 4	192 ± 2
Al-15Co	162 ± 8	50 ± 0	115 ± 8	165 ± 8
Al-20Co	195 ± 4	59 ± 7	133 ± 7	192 ± 14

Πίνακας 7.3: Δεδομένα που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Tafel για τα εξεταζόμενα κράματα Al-Co σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.). (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/decade)	α_c (mV)	r_c^2	ΔE (mV vs. Ag/AgCl)	Δi (mA/cm ²)	i_p (mA/cm ²)
Al-2Co	0.02 ± 0.001	-136 ± 7	-1053 ± 16	0.996 ± 0.002	(-1008) - (-880)	0.25 - 1,25	0.02 ± 0.02
Al-5Co	0.03 ± 0.001	-135 ± 3	-1055 ± 11	0.993 ± 0.001	(-1038) - (-904)	0.12 - 1.11	0.05 ± 0.02
Al-7Co	0.03 ± 0.001	-140 ± 4	-1022 ± 13	0.992 ± 0.003	(-1021) - (-984)	0.09 - 0.97	0.04 ± 0.01
Al-10Co	0.06 ± 0.002	-153 ± 11	-1012 ± 11	0.987 ± 0.003	(-1045) - (-892)	0.14 - 1.64	0.08 ± 0.03
Al-15Co	0.07 ± 0.002	-163 ± 9	-995 ± 11	0.986 ± 0.003	(-1032) - (-869)	0.15 - 1.5	0.09 ± 0.03
Al-20Co	0.09 ± 0.002	-175 ± 5	-1004 ± 25	0.984 ± 0.001	(-1065) - (-895)	0.15 - 1.54	0.12 ± 0.03



Διάγραμμα 7.11: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις των κραμάτων Al-Co (2-20 %κ.β. Co) που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).

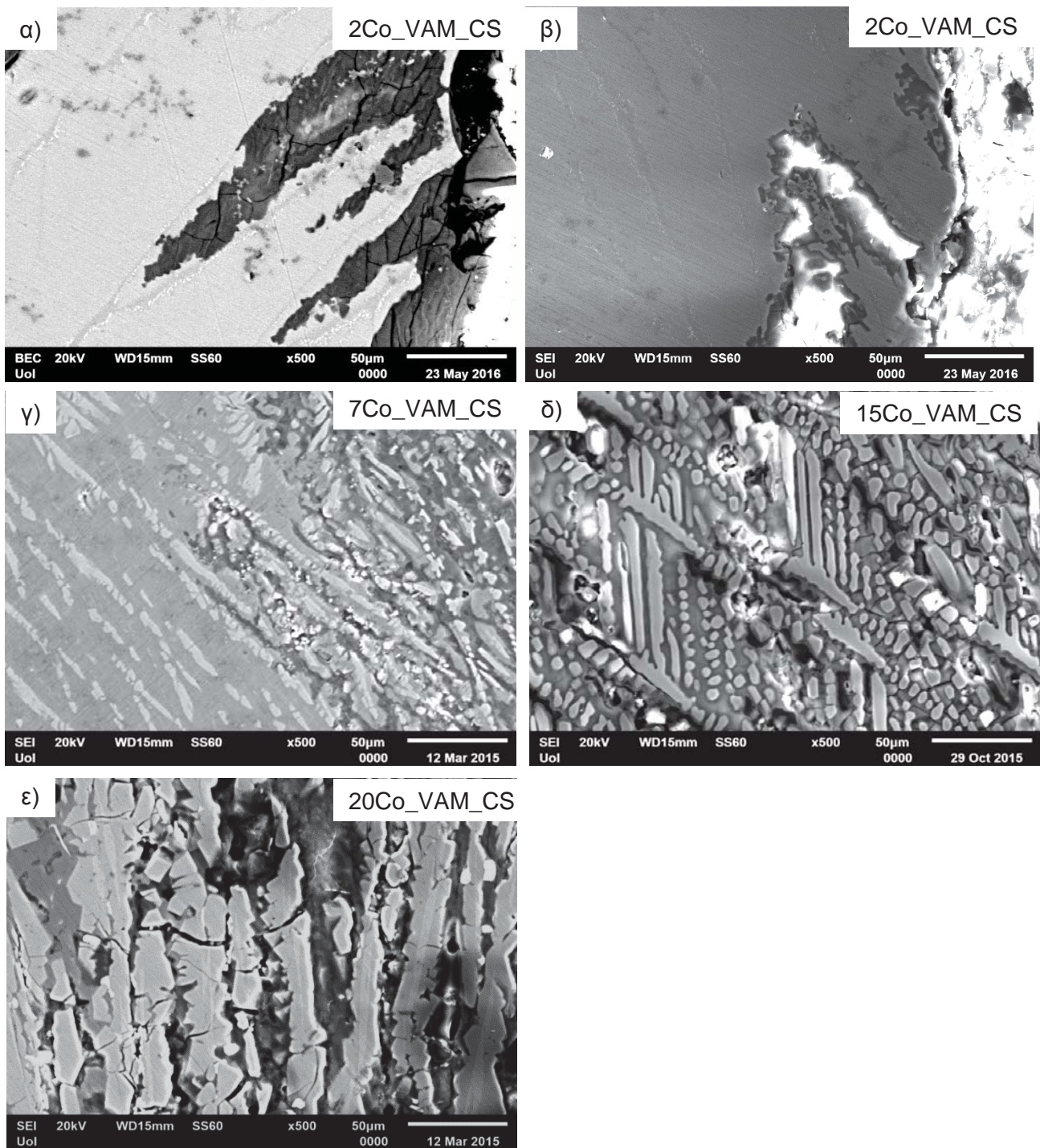


Διάγραμμα 7.12: Ορθές καμπύλες πόλωσης για τα κράματα Al-Co (2-20 %κ.β. Co) καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).

7.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

Η **Εικόνα 7.1** παρουσιάζει τις τομές των διαβρωμένων επιφανειών των κραμάτων: α) Al-2 %κ.β. Co, β) Al-2 %κ.β. Co, γ) Al-7 %κ.β. Co, δ) Al-15 %κ.β. Co και ε) Al-20 %κ.β. Co αντίστοιχα, μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.). Παρατηρείται ότι ο ηλεκτρολύτης διάβρωσε επιλεκτικά τη μήτρα αλουμινίου αφήνοντας την Al_3Co_2 σχεδόν άθικτη. Αυτό επιβεβαιώνει ότι: α) το στάδιο ενεργούς διάβρωσης 1 σχετίζεται με την ενεργή διάβρωση της μήτρας αλουμινίου, β) το στάδιο 3 που ακολουθεί την παθητικοποίηση οφείλεται στη διάβρωση οπών της μήτρας αλουμινίου. Πιο προσεκτική παρατήρηση των τομών των διαβρωμένων επιφανειών των κραμάτων Al-7 %κ.β. Co (**Εικόνα 7.1γ**), Al-15 %κ.β. Co (**Εικόνα 7.1δ**) δείχνει την ύπαρξη χαραγών στη φάση του αλουμινίου στη διεπιφάνεια των φάσεων Al/ Al_3Co_2 , ενώ η φάση του αλουμινίου φαίνεται να είναι «σκαμμένη». Όσον αφορά το κράμα Al-20 %κ.β. Co (**Εικόνα 7.1ε**) οι αδρομερείς ενδομεταλλικές ενώσεις εμφανίζονται να έχουν ρωγμές ενώ τα θραύσματά τους γεμίζουν τα κενά που έχουν δημιουργηθεί από τη διάλυση του αλουμινίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην **Εικόνα 7.1ε** στο μέσον της ενδομεταλλικής ένωσης, εμφανίζεται μια δεύτερη φάση η οποία

σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση είναι η $Al_{13}Co_4$, επιβεβαιώνοντας έτσι τις ενδείξεις της περίθλασης ακτίνων-Χ σχετικά με την ύπαρξή της. Όσον αφορά το κράμα Al-2 %κ.β. Co (**Εικόνα 7.1α, β**), η διάβρωση δεν ξεκινά από τη διεπιφάνεια των φάσεων Al/ Al_9Co_2 όπως στις άλλες συστάσεις, αλλά παρατηρείται περικρυσταλλική διάβρωση λόγω της εκτεταμένης παρουσίας ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-(Co,Si). Η παρατηρούμενη τοπογραφία της διάβρωσης ενισχύει την υπόθεση ότι οι μικροσκοπικές περικρυσταλλικές βελόνες που παρατηρούνται στις χαμηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co είναι ενδομεταλλικές ενώσεις πλούσιες σε σίδηρο. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι παρότι οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης δείχνουν παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης, η μικροσκοπική εξέταση δείχνει διαφορετικές μορφές διάβρωσης για το κράμα Al-2% κ.β. Co και για τα κράματα Al-Co με μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε κοβάλτιο. Η παρόμοια μορφή των καμπυλών πόλωσης μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σε όλες τις συστάσεις, η διάβρωση σε δυναμικά πάνω από το δυναμικό κατάρρευσης ξεκινά με το σχηματισμό οπών στη φάση του αλουμινίου κοντά στη διεπιφάνεια των φάσεων Al/Al-Fe για το Al-2 %κ.β. Co και Al/ Al_9Co_2 για τις υψηλότερες συστάσεις. Αυτό επιβεβαιώνεται από την παρατήρηση ότι σε όλα εξεταζόμενα κράματα Al-Co η διάβρωση οπών λαμβάνει χώρα στο δυναμικό διάβρωσης οπών του αλουμινίου.

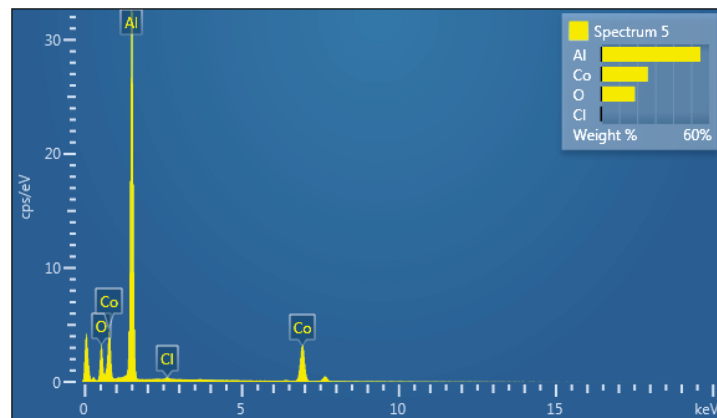
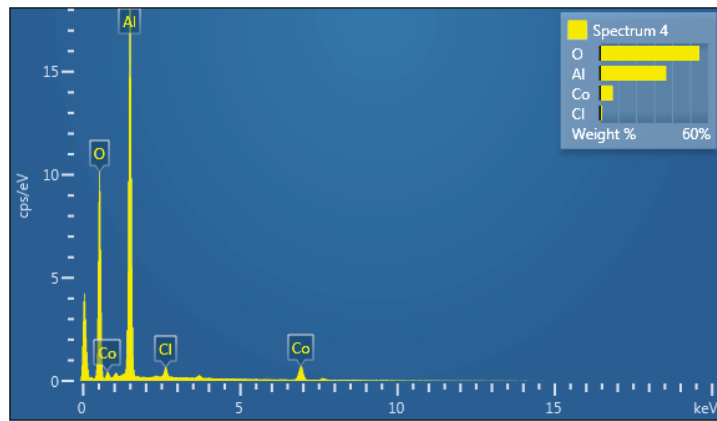
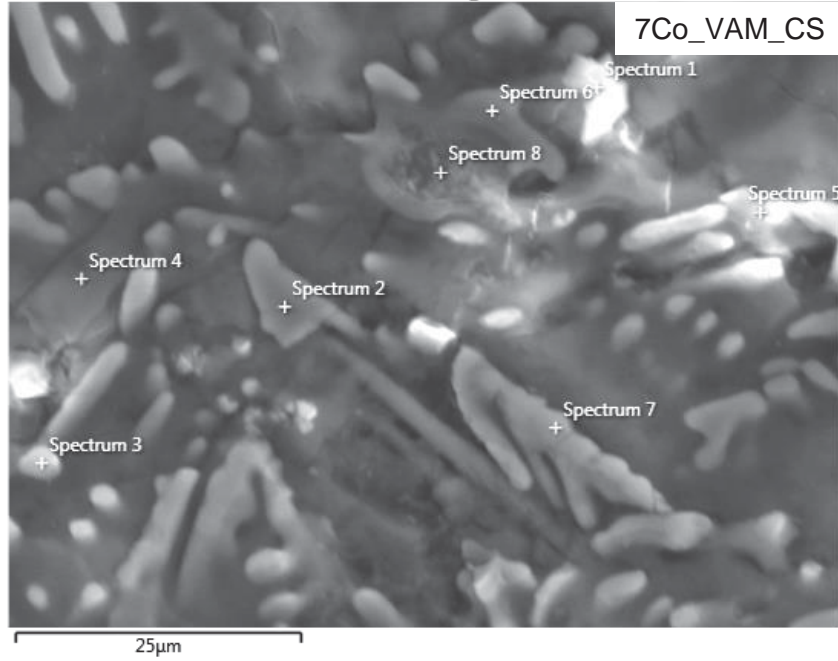


Εικόνα 7.1: Τομές των διαβρωμένων επιφανειών των κραμάτων: α) Al-2 %κ.β. Co, β) Al-2 %κ.β. Co, γ) Al-7 %κ.β. Co, δ) Al-15 %κ.β. Co και ε) Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).

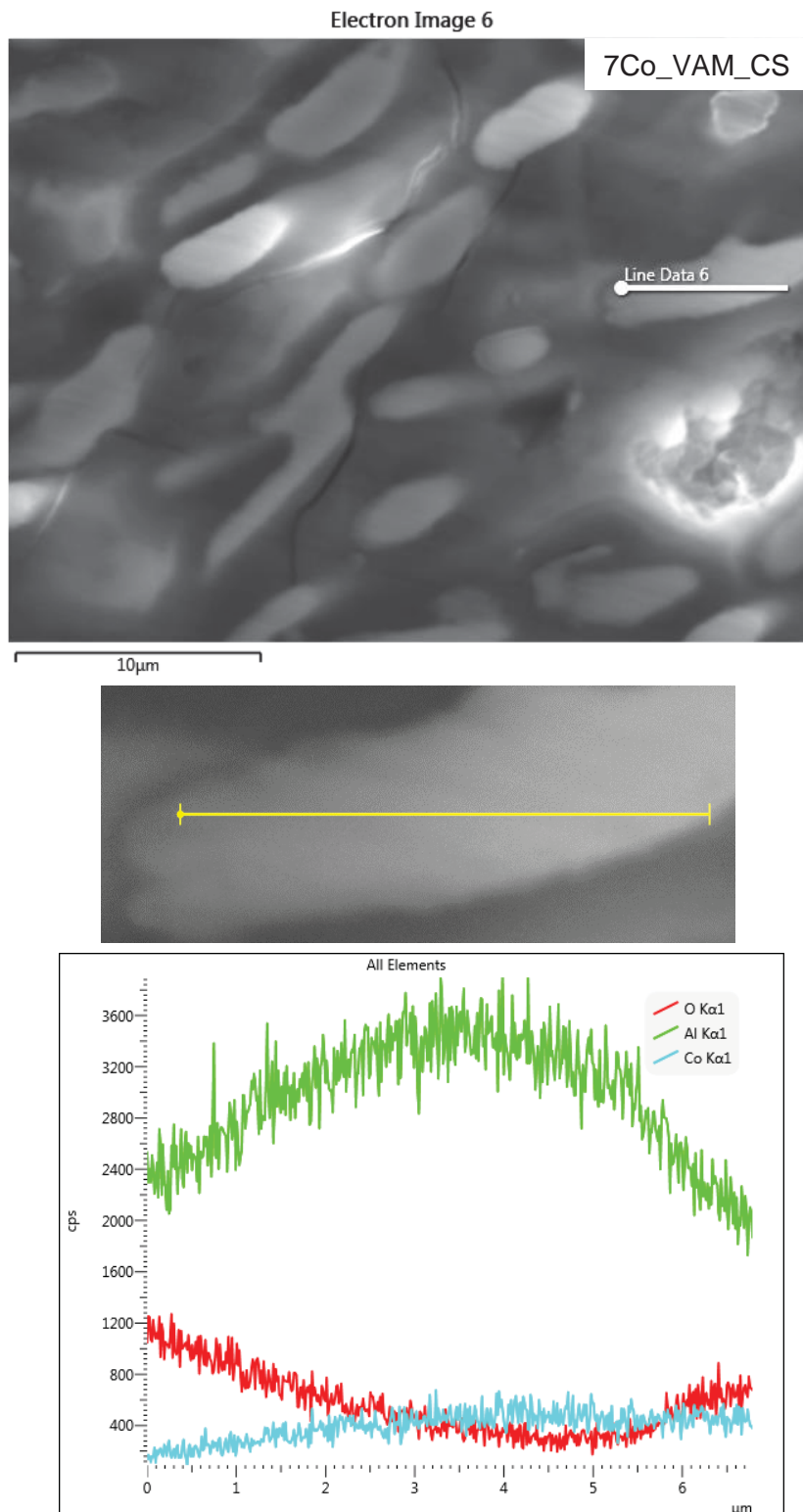
Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση στην **Εικόνα 7.2** (τομή της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από ποτενσιοδυναμική πόλωση σε 3,5% NaCl, θ.δ.), στην επιφάνεια της μήτρας αλουμινίου καθώς και της φάσης Al_9Co_2 , έχουν σχηματιστεί επιφανειακά φιλμ γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το στάδιο 2 και το στάδιο 4, όπου η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί, είναι στάδια παθητικοποίησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι το επιφανειακό αυτό φιλμ που έχει δημιουργηθεί στην επιφάνεια του αλουμινίου, είναι εμπλουτισμένο με μικρές ποσότητες κοβαλτίου. Η ενσωμάτωση μεταβατικών μετάλλων στο επιφανειακό φιλμ του αλουμινίου βελτιώνει την προστατευτική του δράση σε κρυσταλλικά κράματα αλουμινίου με μεταβατικά μέταλλα [13-16] καθώς και σε πολύπλοκα μεταλλικά κράματα Al-Cr-Fe [17-18]. Ο εντοπισμός ιόντων χλωρίου κατά τη στοιχειακή ανάλυση της μήτρας αλουμινίου επιβεβαιώνει την αλληλεπίδραση των ιόντων με το επιφανειακό φιλμ όπως έχει αναδειχθεί στο παρελθόν και σε άλλες ερευνητικές προσπάθειες [19-20].

Όπως φαίνεται και στις **Εικόνες 7.3, 7.4 και 7.5** όπου απεικονίζονται οι τομές των διαβρωμένων επιφανειών των κραμάτων Al-7 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co, η περιφέρεια της Al_9Co_2 εμφανίζεται να είναι οξειδωμένη. Σύμφωνα με μια άλλη ερευνητική προσπάθεια [1], η οξείδωση της Al_9Co_2 σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl είναι δυνατή σε δυναμικά υψηλότερα του -623 ± 40 mV vs. Ag/AgCl. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με τους Alarcon-Villaseka et al. [21] τόσο με τη χρήση πειραματικών μεθόδων όσο και υπολογιστικών μεθόδων, έχει αποδειχθεί ότι ο σχηματισμός Al_2O , Al_2O_3 στην επιφάνεια (001) της Al_9Co_2 κατά την οξείδωση είναι αναμενόμενος. Επίσης αναφέρουν ότι ακόμα και αν το άνω επίστρωμα της επιφάνειας της Al_9Co_2 είναι καθαρό αλουμίνιο, το κάτω επίστρωμα περιέχει άτομα κοβαλτίου τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τις τιμές της ενέργειας απορρόφησης και την επιφανειακή αντιδραστικότητα. Η παραπάνω υπόθεση αιτιολογεί ότι κατά το στάδιο 3 η κλίση των ορθών καμπυλών πόλωσης (**Διάγραμμα 7.11**) δεν είναι μηδενική (δηλαδή οι καμπύλες πόλωσης κατά το στάδιο αυτό δεν είναι παράλληλες προς τον άξονα χ, όπως συμβαίνει σε περιπτώσεις όπου η μόνη διεργασία είναι αυτή της τοπικής διάβρωσης), αλλά η κλίση αυξάνει με την αύξηση της υπέρτασης, όπως συμβαίνει σε συνθήκες ανοδικής διάλυσης, Έτσι λοιπόν, φαίνεται ότι στο στάδιο 4, και πιθανόν στα υψηλότερα δυναμικά του σταδίου 3, ταυτόχρονα με την τοπική διάβρωση του Al λαμβάνει χώρα και οξείδωση της Al_9Co_2 , η οποία οδηγεί σε παθητικοποίηση κατά το στάδιο 4.

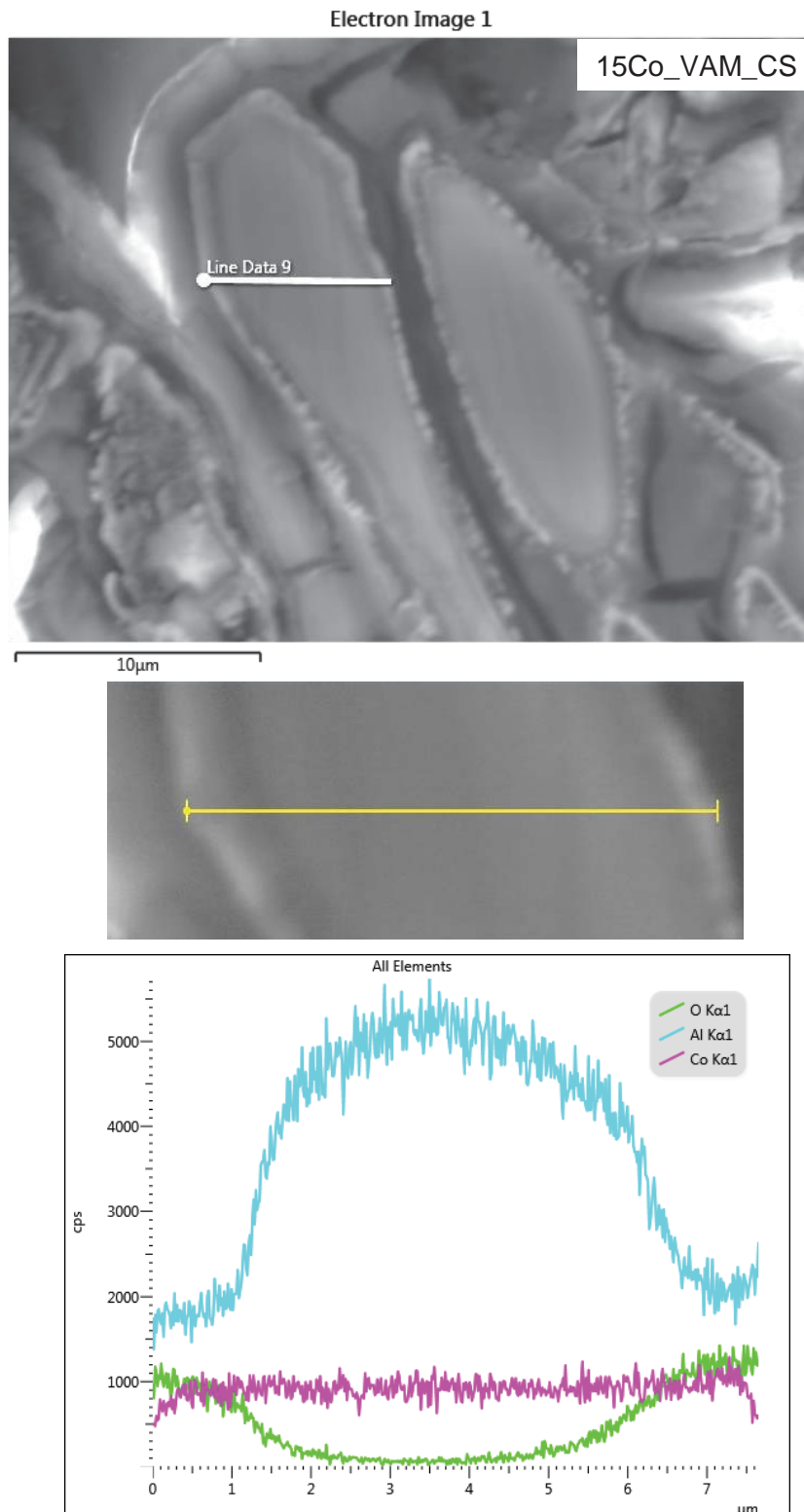
Electron Image 1



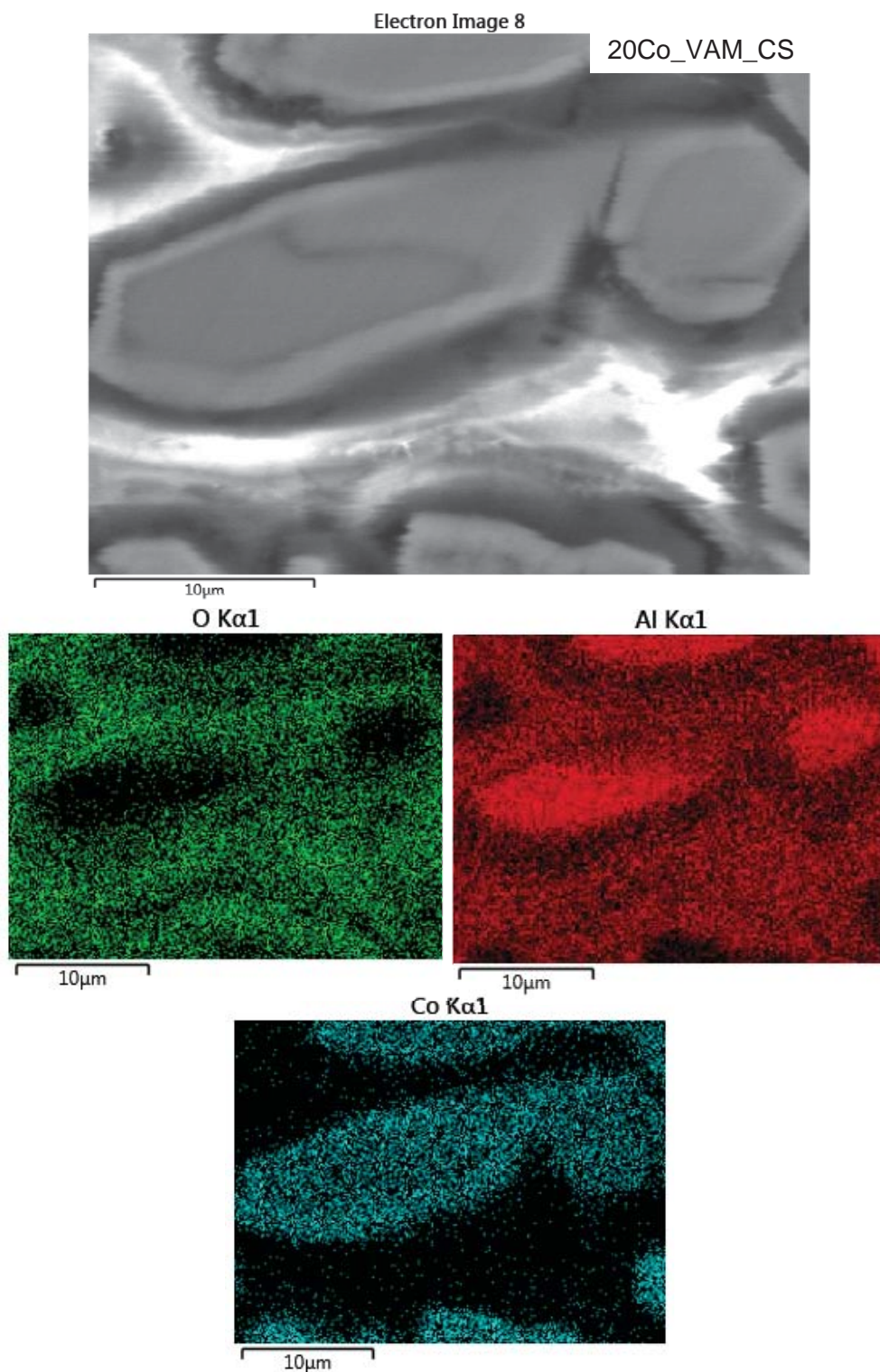
Εικόνα 7.2: Στοιχειακή ανάλυση της τομής της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Εικόνα 7.3: Γραμμική στοιχειακή χαρτογράφηση της ενδομεταλλικής ένωσης στην τομή της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).



Εικόνα 7.4: Γραμμική στοιχειακή χαρτογράφηση της ενδομεταλλικής ένωσης στην τομή της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-15 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).

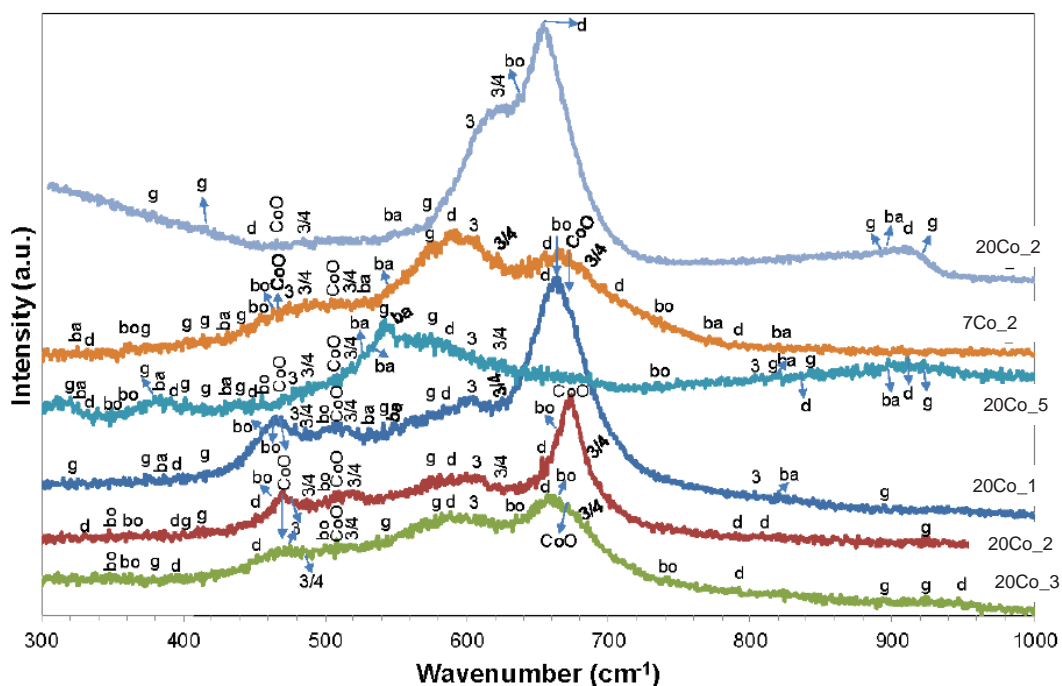


Εικόνα 7.5: Στοιχειακή χαρτογράφηση της ενδομεταλλικής ένωσης στην τομή της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.).

7.5 ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Στο **Διάγραμμα 7.13** παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα κράματα Al-7 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.). Τα φάσματα έχουν χαρακτηριστικές πλατιές κορυφές και κυφώσεις, ενδεικτικό αμορφίας. Μέσα από τις κυφώσεις ξεχωρίζουν αρκετές κορυφές χαμηλής έντασης. Επίσης, οι κυφώσεις καταλήγουν σε υψηλές και ευρείες κορυφές. Συνεπώς συνάγεται ότι το επιφανειακό φιλμ που έχει σχηματιστεί αποτελείται από μίγμα άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων. Αυτός ο ισχυρισμός συμφωνεί με την ως τώρα γνώση ότι το παθητικό φιλμ στην επιφάνεια του αλουμινίου αποτελείται από δυο επιστρώματα [1]. Το εσωτερικό επίστρωμα είναι συμπαγές και άμορφο ενώ το εξωτερικό είναι πορώδες και ένυδρο. Η αμορφία (κύφωση) που παρατηρείται στους κυματάριθμους $450\sim 600\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στην ύπαρξη άμορφων οξειδίων του κοβαλτίου ή σε διεσπαρμένα οξείδια του κοβαλτίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ταυτοποιήθηκαν και οι τέσσερις μορφές οξειδίων/υδροξειδίων/όξυ-υδροξειδίων της αλούμινας, ο μπαγιερίτης ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$), ο γιββσίτης ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), ο διάσπορος ($\alpha\text{-AlOOH}$) καθώς και ο βαιμίτης ($\gamma\text{-AlOOH}$). Εμφανίζονται τρεις διαφορετικές μορφές φασμάτων Raman: α) φάσματα όπου κυριαρχούν κορυφές που αντιστοιχούν σε υδροξείδια, όξυ-υδροξείδια του αλουμινίου όπου εμφανίζονται και κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις του Co-O-Co με σημαντική ένταση (7Co_2, 7Co_3, 20Co_1, 20Co_3), β) φάσματα που εμφανίζουν κορυφές που αντιστοιχούν σε ένυδρες μορφές της αλούμινας, ενώ οι κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις της κυψελίδας των οξειδίων/υδροξειδίων του κοβαλτίου είναι πολύ μικρές (20Co_5), γ) φάσματα όπου κυριαρχούν οι κορυφές που αντιστοιχούν σε οξείδια του κοβαλτίου, στα οποία όμως εντοπίζονται και κορυφές που αντιστοιχούν σε υδροξείδια του αλουμινίου (20Co_2).

Ο πρώτος και ο τρίτος τύπος φασμάτων είναι χαρακτηριστικοί των σχηματιζόμενων επιστρωμάτων που δημιουργούνται στην επιφάνεια των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ο δεύτερος τύπος και πιθανόν ο πρώτος τύπος φασμάτων Raman, αντιστοιχούν σε φιλμ που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια του αλουμινίου. Ο εντοπισμός μεικτών υδροξειδίων/όξυ-υδροξειδίων του αλουμινίου καθώς και οξειδίων/όξυ-υδροξειδίων του κοβαλτίου συμφωνούν με τα ευρήματα της ερευνητικής προσπάθειας των Vilaseka et al. [21].



Διάγραμμα 7.13: Φάσματα Raman της διαβρωμένης επιφάνειας των κραμάτων Al-7% κ.β. Co, Al-20% κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε διάλυμα 3,5% NaCl (θ.δ.) (g: γιββσίτης (γ -Al(OH)₃), ba: μπαγιερίτης (α -Al(OH)₃), d: διάσπορος (α -AlOOH), bo: βαιμίτης (γ -AlOOH)).

Πίνακας 7.4: Παρουσίαση χαρακτηριστικών κυματάρθμων και των δονήσεων στις οποίες αντιστοιχούν τα οξειδία, υδροξειδία και όξυ-υδροξειδία του αλουμινίου και του κοβαλτίου.

Ένωση	Κυματάρθμος Raman (cm ⁻¹)			Πηγη
	Al-O	γ (OH)	δ (OH)	
Bayerite α-Al(OH)₃	322-325, 387, 430-432	525-527, 532-533, 545-548, 767-771, 817-818, 898-899,		[22-24]
Gibbsite γ-Al(OH)₃	320-321, 369-372, 377-379, 398-400, 410-413	539-541, 569-571, 816, 844-845, 893-895	924-925	[22]
Diaspore α-AlOOH	331-333, 392-396, 448-452	583-587, 654-658, 703-708, 768-790, 809, 836	911-913	[22]
Boehmite γ-AlOOH	348-349, 363-365, 499-500	636, 669-674, 731-735		[22-23][25-26]
	E _g	F _{2g}	A _{1g}	
Co₃O₄	485-488	519-524, 617-622	685-689	[28-32]
CoO	463-470	508-510	672-674	[27][30]
CoOOH	476-480	602-606	804-806	[30]

7.6 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

Σύμφωνα με τα ευρήματα από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις, την ανάλυση της μικροδομής και τη φασματοσκοπία Raman προτείνεται ο παρακάτω μηχανισμός διάβρωσης για τη ανοδική πόλωση των κραμάτων Al-Co:

Στάδιο 1: Για τα κράματα Al-Co με σύσταση 2 %κ.β. Co και άνω λαμβάνει χώρα επιλεκτική διάλυση του αλουμινίου στη διεπιφάνεια Al/Al₂O₃, λόγω της διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού των δυο φάσεων. Στο κράμα Al-2 %κ.β. Co η διάλυση επιπλέον λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια των φάσεων Al/Al-Fe-(Co,Si).

Στάδιο 2: Ακολουθεί σχηματισμός επιφανειακών επιστρωμάτων στο αλουμίνιο. Ο όγκος της μήτρας αλουμινίου αυξάνει λόγω της οξειδωσίας της και ασκεί τάσεις στην περιφέρεια της παρακείμενης Al₂O₃.

Στάδιο 3: Μόλις ολοκληρώνεται η προσρόφηση Cl⁻ στην επιφάνεια του οξειδωμένου αλουμινίου, στη διεπιφάνεια Al/Al₂O₃ δημιουργείται ένα ενεργό κέντρο. Το ενεργό αυτό κέντρο αποτελεί κατά το στάδιο αυτό το κέντρο όπου το επιφανειακό φιλμ λεπταίνει με επιταχυνόμενο ρυθμό. Όταν το επιφανειακό επίστρωμα είναι αρκετά λεπτό, λαμβάνει χώρα διάβρωση του εκτιθέμενου αλουμινίου. Λόγω της διαφοράς του ηλεκτροχημικού δυναμικού ανάμεσα στο Al και την Al₂O₃, λαμβάνει χώρα διάλυση του Al στη διεπιφάνεια των Al/Al₂O₃ για τις συστάσεις από 2 %κ.β. Co και άνω. Για το κράμα Al-2 %κ.β. Co επιπλέον συμβαίνει διάλυση στη διεπιφάνεια των Al/Al-Fe-(Co,Si). Σε αυτό το στάδιο επίσης λαμβάνει χώρα οξειδωση της Al₂O₃ πιθανόν σε μεγαλύτερες τιμές δυναμικού. Η Al₂O₃ δεν προστατεύεται πλέον καθοδικά από το αλουμίνιο μιας και αυτό είτε διαλύθηκε, είτε σχημάτισε οξείδια/υδροξείδια/όξυ-υδροξείδια του αλουμινίου.

Στάδιο 4: Στην περίπτωση των κραμάτων Al-Co με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε κοβάλτιο (2-15% κ.β. Co), η μικροδομή που προκύπτει μετά το στάδιο 3 είναι λεπτές πλάκες της Al₂O₃ να εξέρχουν από τη μήτρα που έχει υποστεί διάλυση. Η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί λόγω της εναπόθεσης οξειδίων/υδροξειδίων/όξυ-υδροξειδίων του αλουμινίου καθώς και λόγω παθητικοποίησης της Al₂O₃. Στην περίπτωση του κράματος Al-20% κ.β. Co, η Al₂O₃ που έχει τη μορφή «λεπίδων», οδηγείται σε θραύση μιας και οι περιοχές της μήτρας Al έχουν οδηγηθεί σε φαθυροποίηση λόγω οξειδωσίας και δεν μπορούν να τη συγκρατήσουν. Οι περιοχές αλουμινίου οδηγούνται σε φαθυροποίηση λόγω των υψηλών ποσοστών παγιδευμένου κοβαλτίου και λόγω της οξειδωσίας τους κατά το στάδιο 2 που οδηγεί σε διόγκωσή τους. Τα θραύσματα της Al₂O₃ συγκεντρώνονται στις οπές/χαραγές που

δημιουργούνται από τη διάλυση του αλουμινίου. Τα θραύσματα αυτά παρεμποδίζουν την περαιτέρω διεύθυνση του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό των δημιουργηθέντων οπών.

Κατά την ανάστροφη πόλωση στο στάδιο 4, τα επιφανειακά επιστρώματα που έχουν δημιουργηθεί καθώς και τα θραύσματα που έχουν εναποτεθεί προστατεύουν τα κράματα, όπως φαίνεται και από το θετικό βρόγχο υστέρησης. Παρόλα αυτά, ο βρόγχος υστέρησης γίνεται αρνητικός μόλις η ανάστροφη πόλωση φτάσει τα δυναμικά που αντιστοιχούν στο στάδιο 3. Έτσι οι οπές επανενεργοποιούνται λόγω της διάλυσης των ασταθών επιφανειακών επιστρωμάτων. Βέβαια, η ανάστροφη πόλωση τέμνει την ορθή πόλωση σε ένα δυναμικό που ονομάζεται δυναμικό επαναπαθητικοποίησης (E_r), το οποίο είναι σχεδόν ίδιο με το δυναμικό κατάρρευσης (E_b). Τα συγκρίσιμα δυναμικά στα οποία αντιστοιχούν το δυναμικό κατάρρευσης και δυναμικό προστασίας, είναι μια περεταίρω απόδειξη της υψηλής αντίστασης των κραμάτων Al-Co σε τοπικές μορφές διάβρωσης.

Ανακεφαλαιωτικά, δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διαφορές στην αντίσταση σε διάβρωση ανάμεσα στις διαφορετικές συστάσεις που μελετήθηκαν, αν και συγκεκριμένα δοκίμια του κράματος Al-2 %κ.β. Co εμφάνισαν πιο έντονα σημάδια διάβρωσης (περικρυσταλλική διάβρωση) σε σχέση με τις υψηλότερες συστάσεις. Η ομοιόμορφη και λεπτομερής μικροδομή των κραμάτων Al-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο, οδήγησε στο σχηματισμό ενός σχετικά ομοιόμορφου επιφανειακού φιλμ όπως φαίνεται και από τις σχετικά χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος στο στάδιο 2. Στον αντίποδα, στην περίπτωση του Al-20 %κ.β. Co η συγκέντρωση θραυσμάτων της Al_9Co_2 στις οπές και χαραγές που δημιουργήθηκαν κατά το στάδιο 4 παρεμπόδισαν την εισχώρηση του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό του δοκιμίου. Αξίζει πάντως να σημειωθεί ότι τα κράματα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε κοβάλτιο επέδειξαν ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση, λαμβάνοντας υπ'όψιν τις χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, πυκνότητας ρεύματος παθητικοποίησης καθώς και την έλλειψη ενδείξεων ρωγμάτωσης λόγω εργοδιάβρωσης.

Παρόλο που οι χαμηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co έχουν σχετικά χαμηλή σκληρότητα, η υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης τα καθιστούν ελκυστικά αν ληφθεί υπ'όψιν η ανάγκη για νέα υλικά με χαμηλή πυκνότητα, χαμηλό κόστος πρώτων υλών, και υψηλή ολκιμότητα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. A. Lekatou, A. K. Sfikas, A. E. Karantzalis, D. Sioulas, Microstructure and corrosion performance of Al-32%Co alloys, *Corrosion Science*, 2012, 63, 193-209.
2. R. A. Robie, R. Bruce, S. Hemingway, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures, *U.S. Geological Survey Bulletin 2131*, U.S. department of interior: Washington DC, WA, USA, 1995.
3. B. S. Hemingway, R. A. Robie, J. A. Kittrick, Revised values for the Gibbs free energy of formation on $[Al(OH)_{4aq}]$, diaspore, boehmite and bayerite at 298,15K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42, 1533-1543.
4. J. D. Hem, C. E. Roberson, C. J. Lind, Thermodynamic stability of CoOOH and its coprecipitation with manganese, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49, 801-810.
5. X. Wang, M. Nie, C. T. Wang, S. C. Wang, N. Gao, Microhardness and corrosion properties of hypoeutectic Al-7Si alloy processed by high-pressure torsion, *Materials and Design*, 2015, 83, 193-202.
6. S. L. D. Santos, R. A. Antunes, S. F. Santos, Influence of injection temperature and pressure on the microstructure, mechanical and corrosion properties of a AlSiCu alloy processed by HPDC, *Materials and Design*, 2015, 88, 1071-1081.
7. E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM int.: Materials Park, Ohio, OH, USA, 2000, 328.
8. A. Lekatou, A. E. Karantzalis, A. Evangelou, V. Gousia, G. Kaptay, Z. Gacsi, P. Baumli, A. Simon, Aluminum reinforced by WC and TiC nanoparticles (ex-situ) and aluminide particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behaviour, *Materials and Design*, 2015, 65, 1121-1135.
9. E. Ghali, Magnesium and Magnesium alloys, In Uhlig`s corrosion handbook, 3rd ed., R. W. Revie, Ed., Wiley and sons: New York, NY, USA, 2011, 809-836.
10. A. Λεκάτου, Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, 2013, ISBN 978-960-9951-2-4.
11. R. K. Garrett, T. H. Sanders, The formation of coarse intermetallics in rapidly solidified Al-Co alloys, *Materials Science Engineering*, 1983, 60, 269-274.
12. Harwood, J. J. The influence of stress on corrosion (part 1 of two parts). *Corrosion*, 1950, 6, 249-259.
13. N. Stoloff, C. Liu, S. Deevi, Emerging applications of intermetallics, *Intermetallics*, 2000, 8, 1313-1320.

14. E. Principe, B. Shaw, G. Davis, Role of oxide/metal interface in corrosion resistance: Al-W and Al-Mo systems, *Corrosion*, 2003, 59, 295-313.
15. M. Zamanzade, A. Barnoush, Effect of chromium on the electrochemical properties of iron aluminide for enhanced corrosion resistance, *Applied Surface Science*, 2015, 328, 2005-2014.
16. R. S. Rajamure, H. D. Vora, S. G. Srinivasan, N. B. Dahotre, Laser alloyed Al-W coatings on aluminum for enhanced corrosion resistance, *Applied Surface Science*, 2015, 328, 205-214.
17. E. Ura-Binczyk, N. Homazava, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K. J. Kurzydowski, P. Schmutz, Passivation of Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr complex metallic alloys in 1 M H₂SO₄ and 1 M NaOH solutions, *Corrosion Science*, 2011, 53, 1825-1837.
18. A. Beni, N. Ott, E. Ura-Binczyk, M. Rasinski, B. Bauer, P. Gille, A. Ulrich, P. Schmutz, Passivation and localized corrosion susceptibility of new Al-Cr-Fe complex metallic alloys in acidic NaCl electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 10524-10532.
19. Z. Szklarska-Smialowska, Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film, *Corrosion Science*, 2002, 44, 1143-1149.
20. B. Wang, L. Zhang, Y. Su, X. Mou, Y. Xiao, J. Liu, Investigation on the corrosion behavior of aluminum alloys 3A21 and 7A09 in chloride aqueous solution, *Materials & Design*, 2013, 50, 15-21.
21. S. Alarcon- Villaseca, L. N. Serkovic Loli, J. Ledieu, V. Fournee, P. Gille, J. M. Dubois, E. Gaudry, Oxygen absorption on the Al₉Co₂ (001) surface: first principle and STM study, *Journal of Physics and Condensed Matter*, 2013, 25, 1-13.
22. H. D. Ruan, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspote and boehmite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, 32, 745-750.
23. Y. Chen, J. Hyldtoft, C. J. Jacobsen, O. F. Nielsen, NIR FT Raman spectroscopic studies of γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Spectrochimica Acta*, 1995, 51A, 2161-2169.
24. C. Dyer, P. J. Hendra, W. Forsling, M. Ranheimer, Surface hydration of aqueous γ -Al₂O₃ studied by Fourier transform Raman and infrared spectroscopy- I Initial results, 1993, 49A, 691-705.
25. G. Mariotto, E. Cazzanelli, G. Carturan, R. Di Maggio, P. Scardi, Raman and X-ray diffraction study of boehmite gels, *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, 86, 263-274.
26. A. B. Kiss, G. Keresztury, L. Farkas, Raman and I.R. spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D172h space group, *Spectrochimica Acta*, 1980, A36, 653-658.
27. A. Lekatou, D. Zois, A. E. Karantzalis, D. Grimanelis, Electrochemical behaviour of cermet coatings with a bond coat on Al7075: Pseudopassivity, localized corrosion and galvanic effect considerations in a saline environment, *Corrosion Science*, 2010, 52, 2616-2635.

28. J. Tyczkowski, R. Kapica, J. Lojewska, Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 2007, 515, 6590-6595.
29. J. S. Gwag, Y. K. Sohn, Interfacial natures and controlling morphology of Co oxide nanocrystal structures by adding spectator Ni ions, *Bulletin of Korean Chemical Society*, 2012, 33, 505-510.
30. C. W. Tang, C. B. Wang, S. H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochemica Acta*, 2008, 473, 68-73.
31. D. Gallant, M. Pezolet, S. Simard, Inhibition of cobalt active dissolution by benzotriazole in slightly alkaline bicarbonate aqueous media, *Journal of Physical Chemistry*, 2006, B110, 6871-6880.
32. V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, I. N. Vergilov, The Raman spectra of Co_3O_4 , *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, 21, 199-201.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

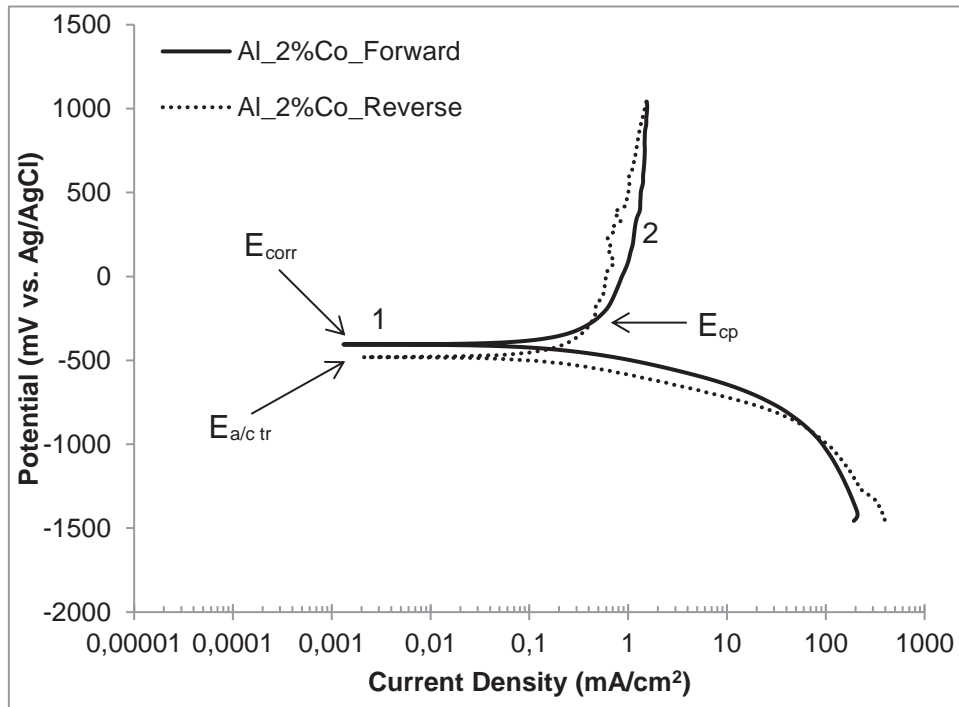
8.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

Στα **Διαγράμματα 8.1, 8.2, 8.3, 8.4, 8.5** και **8.6** παρουσιάζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) για τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co καθώς και Al-20 %κ.β. Co αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη μορφή των καμπυλών πόλωσης, τα κράματα Al-Co χωρίζονται σε δυο κατηγορίες: α) στα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, β) στα Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co.

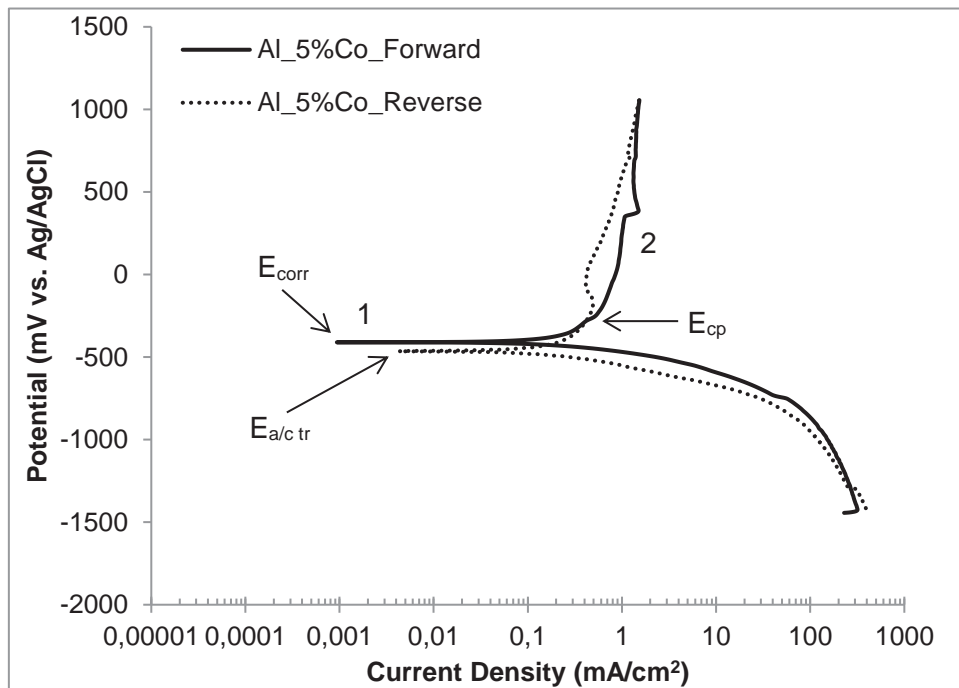
Οι συστάσεις Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co εμφανίζουν παρόμοια μορφολογία στο ανοδικό τμήμα της ορθής πόλωσης. Έτσι, κατά το πρώτο στάδιο (στάδιο 1) παρατηρείται ένα στάδιο ενεργούς διάβρωσης, ενώ έπεται ένα στάδιο στο οποίο η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται για ένα μεγάλο εύρος δυναμικού που ξεπερνά τα 1000 mV (στάδιο 2). Τα κρίσιμα δυναμικά παθητικοποίησης είναι παρόμοια τόσο για το Al-2 %κ.β. Co όσο και για το Al-5 %κ.β. Co, και συμπίπτουν με τα δυναμικά στα οποία η ανάστροφη καμπύλη τέμνει την ορθή και ο βρόγχος υστέρησης μεταξύ τους γίνεται από θετικός, αρνητικός. Εξετάζοντας το κράμα Al-2 %κ.β. Co (**Διάγραμμα 8.1**), η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με την ορθή για τα ίδια δυναμικά μέχρι και για δυναμικό ίσο με -268 mV. Από το δυναμικό αυτό και κάτω η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την ορθή. Το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση είναι κατά μερικές δεκάδες mV λιγότερο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης, γεγονός που δείχνει ότι κατά την ανάστροφη πόλωση σχηματίζονται στην επιφάνεια του κράματος λιγότερο ευγενή προϊόντα διάβρωσης σε σχέση με εκείνα που σχηματίζονται κατά την ορθή πόλωση. Παρόμοιες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν και για το κράμα Al-5 %κ.β. Co (**Διάγραμμα 8.2**), όπου η ορθή και η ανάστροφη πόλωση δημιουργούν θετικό βρόγχο υστέρησης μέχρι και για δυναμικό ίσο με -261 mV, κάτω από το οποίο ο βρόγχος υστέρησης γίνεται αρνητικός. Επιπρόσθετα, το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση είναι κατά μερικές δεκάδες mV λιγότερο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης. Παρόλα αυτά τόσο στο Al-2 %κ.β. Co όσο και στο Al-5 %κ.β. Co, η υστέρηση

γίνεται αρνητική σε δυναμικά πιο χαμηλά του παθητικού σταδίου, επομένως δε συνδέεται με φαινόμενα διάβρωσης οπών.

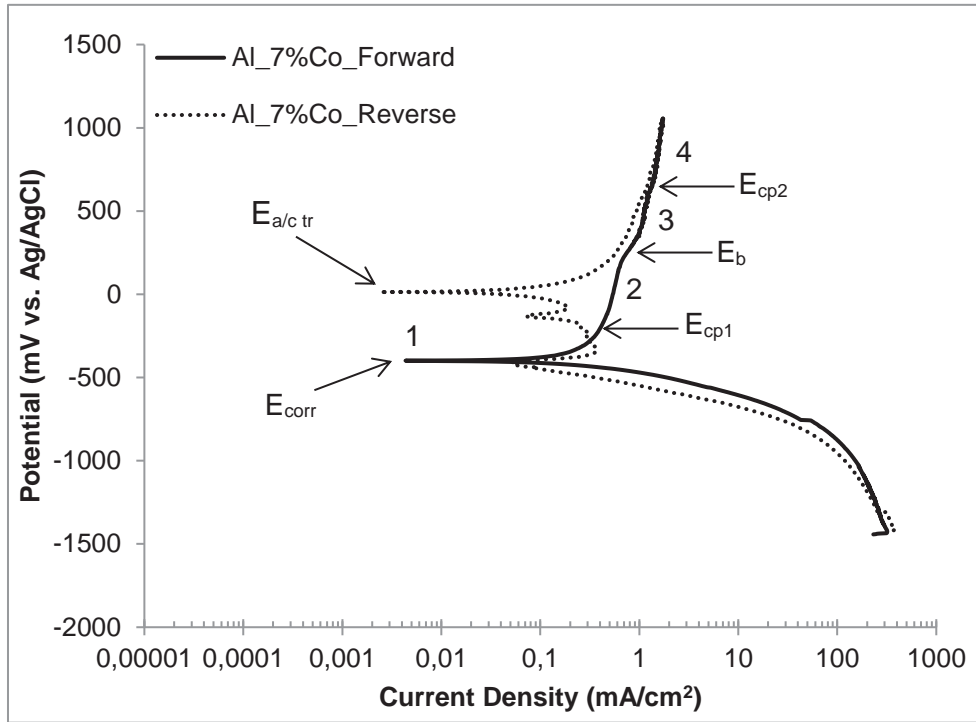
Όσον αφορά τα κράματα Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co και Al-20 %κ.β. Co (**Διαγράμματα 8.3, 8.4, 8.5, 8.6**) αυτά εμφανίζουν παρόμοιες καμπύλες πόλωσης, ενδεικτικό των παρόμοιων μηχανισμών διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα. Παρατηρώντας το ανοδικό τμήμα της ορθής πόλωσης για τα κράματα αυτά, γίνεται αντιληπτό ότι αυτό χωρίζεται σε τέσσερα στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο (στάδιο 1) από το δυναμικό διάβρωσης μέχρι και για δυναμικό ίσο με -243 mV (Al-7 %κ.β. Co), -251 mV (Al-10 %κ.β. Co), -254 mV (Al-15 %κ.β. Co), -255 mV (Al-20 %κ.β. Co) παρατηρείται ένα στάδιο ενεργούς διάβρωσης στο οποίο παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει κατά περίπου δύο τάξεις μεγέθους. Στη συνέχεια, κατά το δεύτερο στάδιο (στάδιο 2), παρατηρείται ότι ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος μειώνεται έντονα και τείνει να σταθεροποιηθεί. Έπεται ένα ενεργό στάδιο διάβρωσης (στάδιο 3) κατά το οποίο ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος αυξάνει, το οποίο έχει εύρος περίπου 300 mV. Κατά το τέταρτο και τελευταίο στάδιο (στάδιο 4) παρατηρείται ότι η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί από δυναμικό ίσο με 500 mV (Al-7 %κ.β. Co), 506 mV (Al-10 %κ.β. Co), 481 mV (Al-15 %κ.β. Co), 487 mV (Al-20 %κ.β. Co) μέχρι και το τέλος της ορθής καμπύλης πόλωσης. Συμπεραίνεται ότι το προστατευτικό επίστρωμα που δημιουργείται κατά το στάδιο αυτό είναι παχύ και σταθερό και δε διαρρηγνύεται ακόμα και σε πολύ υψηλά δυναμικά. Η ανάστροφη καμπύλη πόλωσης αντιστοιχεί σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με την ορθή καμπύλη πόλωσης για τα ίδια δυναμικά σε όλες τις περιπτώσεις. Επιπρόσθετα, το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση είναι κατά μερικές εκατοντάδες mV πιο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης, γεγονός που καταδεικνύει ότι κατά τη ανάστροφη πόλωση στην επιφάνεια των κραμάτων δημιουργούνται πιο ευγενή προϊόντα διάβρωσης. Συνεπώς βγαίνει το συμπέρασμα ότι για τις συστάσεις 7, 10, 15, 20 %κ.β. Co τα κράματα Al-Co επιδεικνύουν χαμηλή επιδεκτικότητα σε τοπικές μορφές διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄.



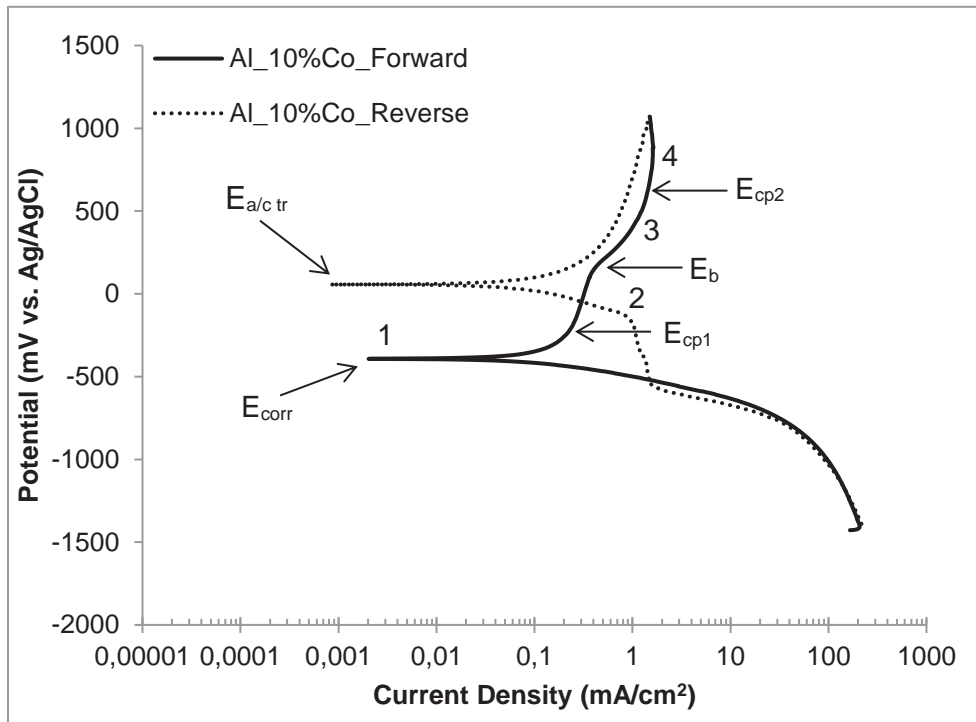
Διάγραμμα 8.1: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-2 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



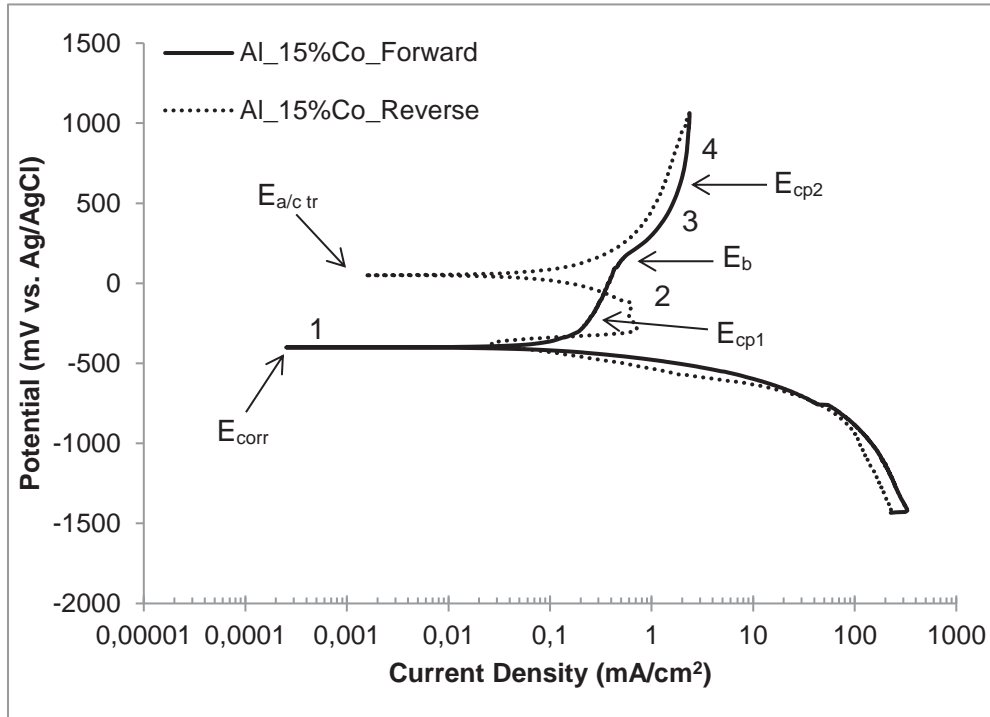
Διάγραμμα 8.2: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-5 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



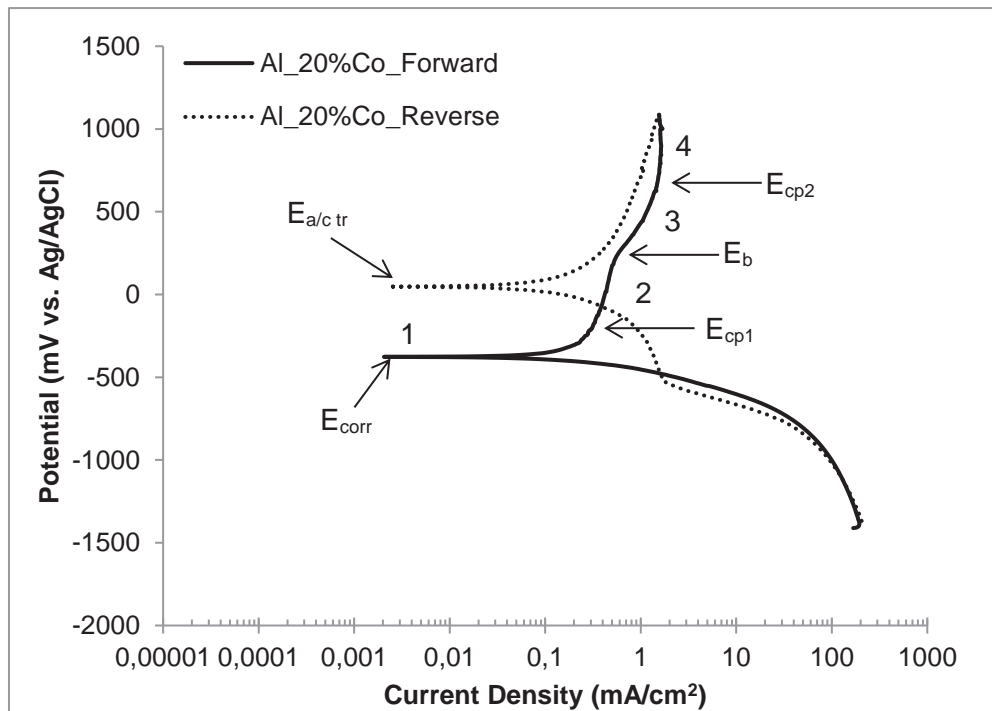
Διάγραμμα 8.3: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.4: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-10 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.5: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-15 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.6: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση του κράματος Al-20 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).

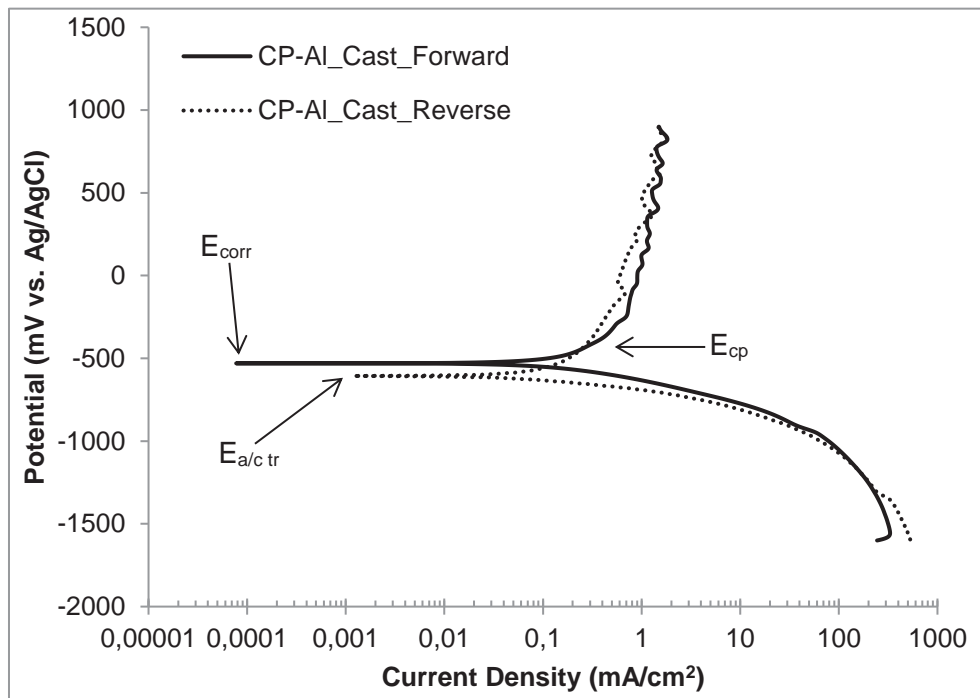
8.2 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΕΜΠΟΡΙΚΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

Στα **Διαγράμματα 8.7, 8.8, 8.9, 8.10** παρουσιάζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, έλαση, τήξη τόξου καθώς και το συγκεντρωτικό διάγραμμα. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι οι καμπύλες πόλωσης εμφανίζουν παρόμοια μορφή. Έτσι στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης αρχικά παρατηρείται ενεργή διάβρωση (στάδιο 1), ενώ ακολουθεί ένα στάδιο όπου η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται ή τείνει να σταθεροποιηθεί για ένα εύρος δυναμικού πάνω από 1000 mV (στάδιο 2). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την προσρόφηση ιόντων SO₄²⁻ στην ένυδρη επιφανειακή αλούμινα που φράσουν τις ενεργές περιοχές της μεταλλικής επιφάνειας [1].

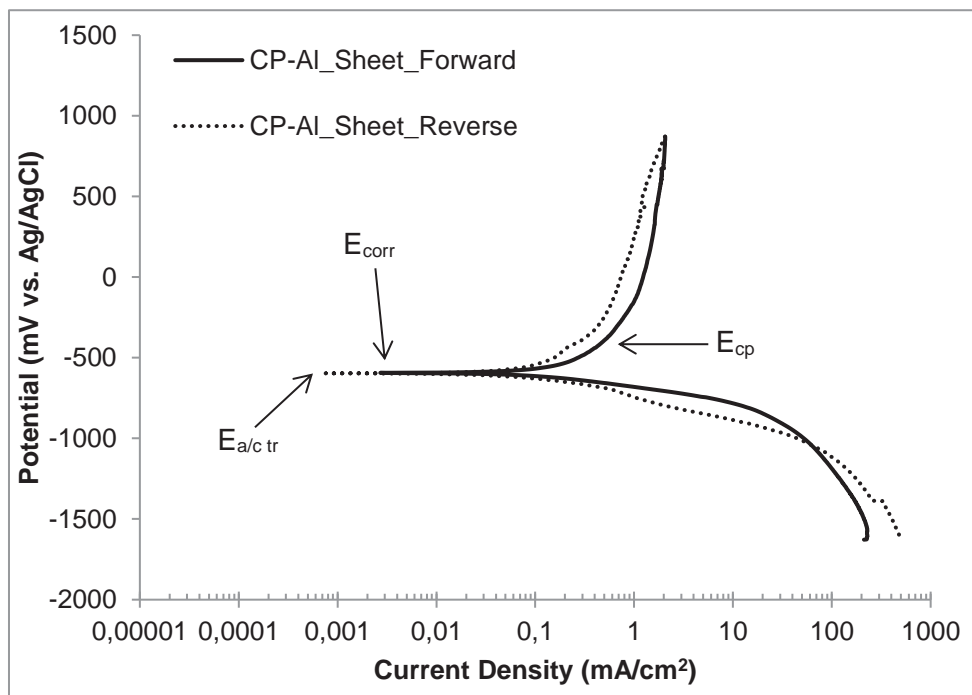
Για το κράμα που παρασκευάστηκε με χύτευση (**Διάγραμμα 8.7**), η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με την ορθή για τα ίδια δυναμικά μέχρι και για δυναμικό ίσο με -399 mV, ενώ το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση είναι κατά 90 mV λιγότερο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης. Όσον αφορά το ελατό κράμα (**Διάγραμμα 8.8**), παρουσιάζει θετικό βρόγχο υστέρησης ενώ το E_{a/c tr} είναι σχεδόν ίσο με το E_{corr}. Τέλος για το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου (**Διάγραμμα 8.9**), η ανάστροφη πόλωση αντιστοιχεί σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με την ορθή για τα ίδια δυναμικά μέχρι και για δυναμικό ίσο με -212 mV. Το δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση είναι κατά 52 mV λιγότερο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης. Σε όλες τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του εμπορικά καθαρού αλουμινίου, παρατηρείται ότι ο βρόγχος υστέρησης γίνεται αρνητικός σε δυναμικά πιο κάτω από το παθητικό στάδιο επομένως δε συνδέεται με φαινόμενα διάβρωσης οπών.

Όσον αφορά την επίδραση της μεθόδου παρασκευής στην αντίσταση σε διάβρωση του εμπορικά καθαρού αλουμινίου σε περιβάλλον 1M H₂SO₄, όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 8.10**, παρατηρείται ότι το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση αντιστοιχεί σε ελαφρώς μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με άλλες τεχνικές, δηλαδή εμφανίζει ελαφρώς βραδύτερη κινητική της διάβρωσης. Αντίστοιχα, το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει ελαφρώς ευγενέστερο δυναμικό διάβρωσης σε σχέση με το αντίστοιχο υλικό που παρασκευάστηκε με άλλες τεχνικές, εμφανίζει δηλαδή ελαφρώς χαμηλότερη θερμοδυναμική τάση για διάβρωση. Σε κάθε περίπτωση οι διαφορές στην αντίσταση σε διάβρωση σε 1M H₂SO₄ που παρατηρούνται στο εμπορικά καθαρό

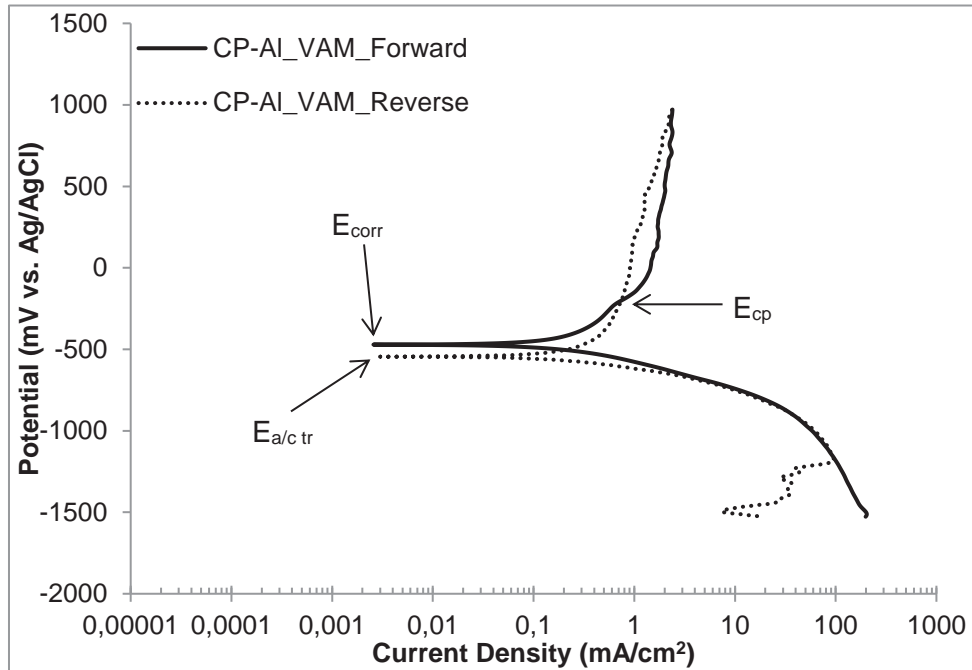
αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με διαφορετικές τεχνικές είναι μικρές, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μια ευρεία παθητική περιοχή εύρους άνω των 1000 mV.



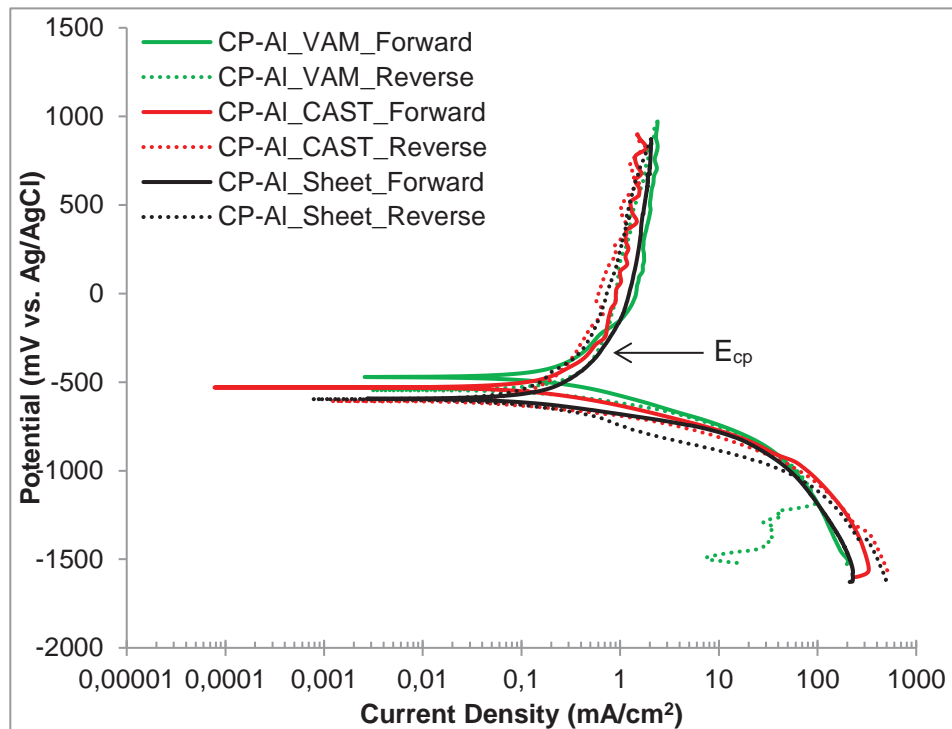
Διάγραμμα 8.7: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.8: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με έλαση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.9: Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.10: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, έλαση καθώς και με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).

8.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

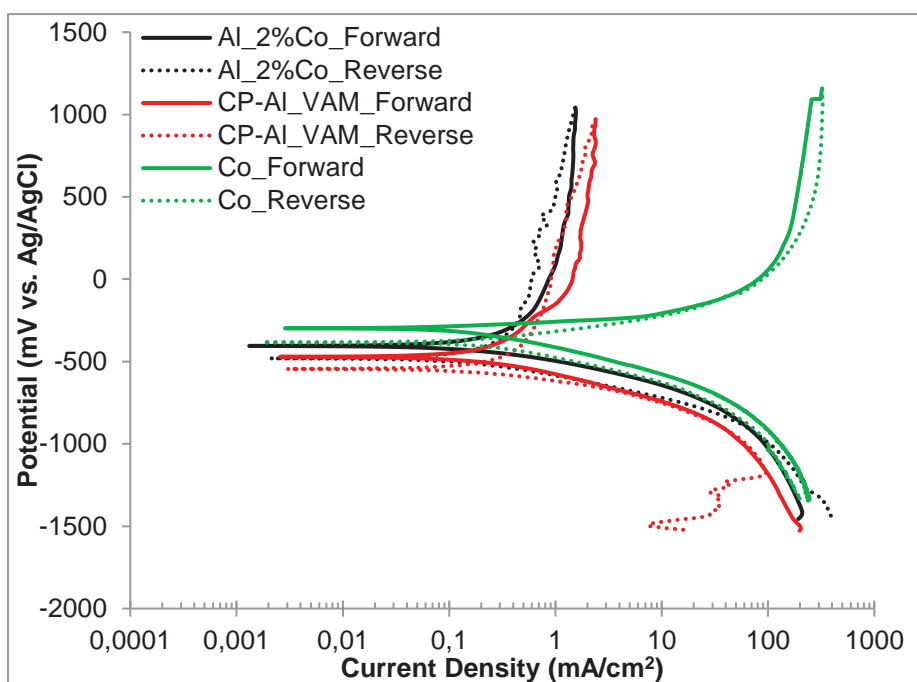
Στα **Διαγράμματα 8.11, 8.12, 8.13** απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των κραμάτων Al-2 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co καθώς και οι καμπύλες πόλωσης καθαρού κοβαλτίου, εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε περιβάλλον 1M H₂SO₄ (θ.δ.). Στα **Διαγράμματα 8.14 και 8.15** απεικονίζονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης καθώς και οι ορθές καμπύλες πόλωσης των κραμάτων Al-Co σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.). Στους **Πίνακες 8.1, 8.2, 8.3 και 8.4** εμφανίζονται τα βασικά ηλεκτροχημικά μεγέθη για τα κράματα Al-Co, για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με διαφορετικές τεχνικές, για ανοξειδωτο χάλυβα 316L, για εμπορικά καθαρό κοβάλτιο και εμπορικά καθαρό τιτάνιο.

Όσον αφορά τα δυναμικά διάβρωσης, όλα τα κράματα Al-Co εμφανίζουν πιο ευγενή δυναμικά διάβρωσης σε σχέση με εκείνα του εμπορικά καθαρού αλουμινίου (**Πίνακας 8.1**) συνεπώς δείχνουν χαμηλότερη θερμοδυναμική τάση για διάβρωση. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να συσχετιστεί με την παρουσία της Al₉Co₂ που είναι πιο ευγενής σε σχέση με το αλουμίνιο όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η αύξηση της περιεκτικότητας των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο δείχνει να οδηγεί σε μια μικρή περαιτέρω αύξηση του δυναμικού διάβρωσης που μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της διαλυμένης ποσότητας κοβαλτίου στη μήτρα αλουμινίου. Όπως φαίνεται και από το **Διάγραμμα 8.14** αλλά και από τον **Πίνακα 8.2**, τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co εμφανίζουν λιγότερο ευγενή δυναμικά μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση σε σχέση με τα δυναμικά διάβρωσης, κάτι που παρατηρείται και στο εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Σε κάθε περίπτωση η υστέρηση γίνεται αρνητική σε δυναμικά που αντιστοιχούν κάτω από το παθητικό στάδιο, επομένως δε συνδέεται με φαινόμενα διάβρωσης οπών. Σε αντίθεση, τα κράματα Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co εμφανίζουν πιο ευγενή δυναμικά μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση σε σχέση με τα δυναμικά διάβρωσης κατά πολλές εκατοντάδες mV. Αυτό δείχνει ότι κατά την ανάστροφη πόλωση δημιουργούνται στην επιφάνεια των κραμάτων πιο ευγενή προϊόντα διάβρωσης σε σχέση με την ορθή.

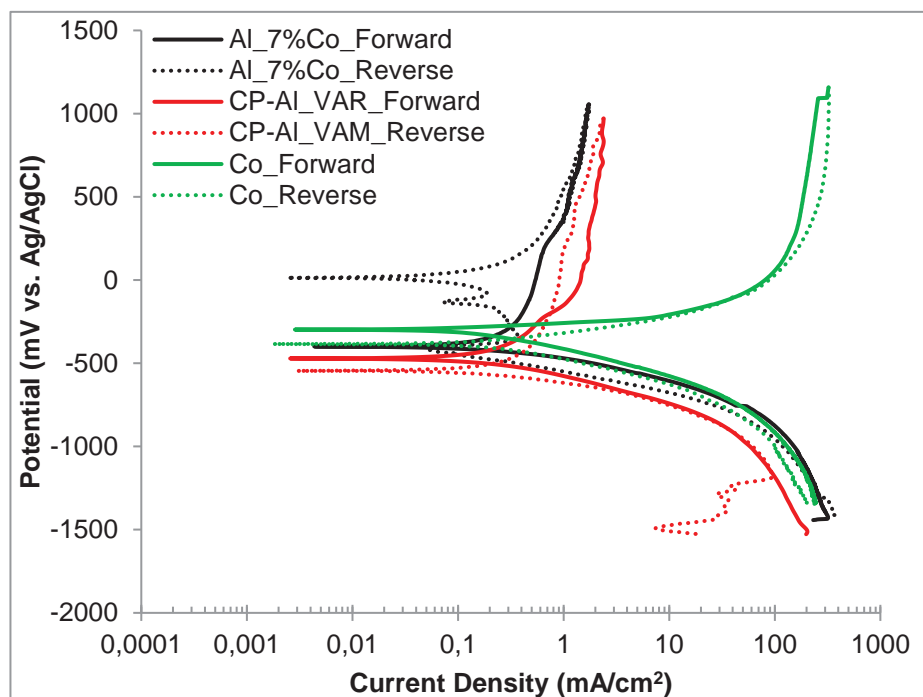
Εξετάζοντας την κινητική της διάβρωσης, τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co αντιστοιχούν σε ελαφρώς μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 8.15** αλλά και στον **Πίνακα 8.3**. Για περιεκτικότητα κοβαλτίου ίση με 7 %κ.β. και για τις μεγαλύτερες συστάσεις οι καμπύλες πόλωσης μετατοπίζονται σε μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με τις χαμηλότερες συστάσεις, αλλά και σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και

άρα εμφανίζουν βραδύτερη κινητική της διάβρωσης. Οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης (**Πίνακας 8.4**) δε φαίνεται να ακολουθούν κάποια τάση και έτσι όλα τα εξεταζόμενα κράματα εμφανίζουν συγκρίσιμες τιμές με εξαίρεση το εμπορικά καθαρό τιτάνιο που εμφανίζει σημαντικά χαμηλότερες τιμές. Όσον αφορά τις τιμές πυκνότητας ρεύματος παθητικοποίησης (**Πίνακας 8.3**), τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co εμφανίζουν ελαφρώς μειωμένες τιμές σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο ενώ για τις υψηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος παθητικοποίησης είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του εμπορικά καθαρού αλουμινίου (**Πίνακας 8.3**). Από τα άνωθεν προκύπτει ότι τα κράματα Al-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο δεν εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο σε περιβάλλον 1M H₂SO₄. Τα κράματα Al-Co που περιέχουν πάνω από 7 %κ.β. Co εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά όσον αφορά τη σταθερότητα του επιφανειακού φιλμ.

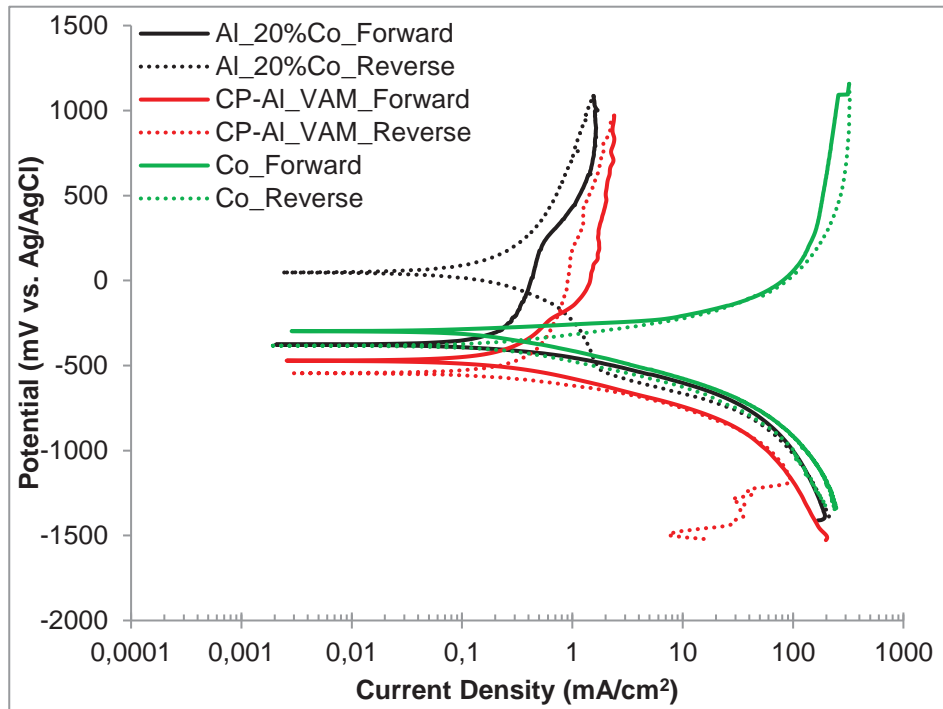
Στο **Διάγραμμα 8.16** συγκρίνονται οι καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των κραμάτων Al-2 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co καθώς και του ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L, εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου και εμπορικά καθαρού τιτανίου σε περιβάλλον 1M H₂SO₄ (θ.δ.). Το κράμα Al-Co με σύσταση 20 %κ.β. Co εμφανίζει βραδύτερη κινητική της διάβρωσης σε σχέση με τον ανοξειδωτο χάλυβα 316L ενώ ακόμη και το κράμα με σύσταση ίση με 2 %κ.β. Co, εμφανίζει συγκρίσιμη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με τον 316L στο εξεταζόμενο περιβάλλον. Όσον αφορά το καθαρό τιτάνιο, αυτό εμφανίζει ελαφρώς βραδύτερη κινητική της διάβρωσης σε σχέση με το κράμα Al-20 %κ.β. Co. Συνεπώς βγαίνει το συμπέρασμα ότι στο περιβάλλον του θειικού οξέος τα κράματα Al-Co εμφανίζουν συγκρίσιμη η ελαφρώς χειρότερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με κράματα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία λόγω της πολύ καλής συμπεριφοράς τους σε διάβρωση.



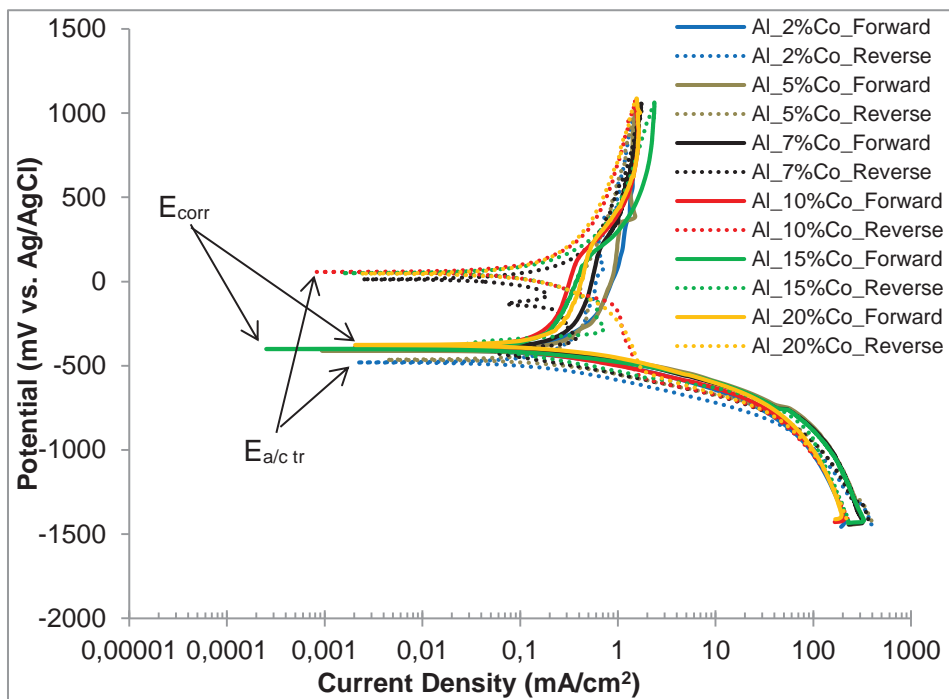
Διάγραμμα 8.11: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις του κράματος Al-2 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου και καθαρού κοβαλτίου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



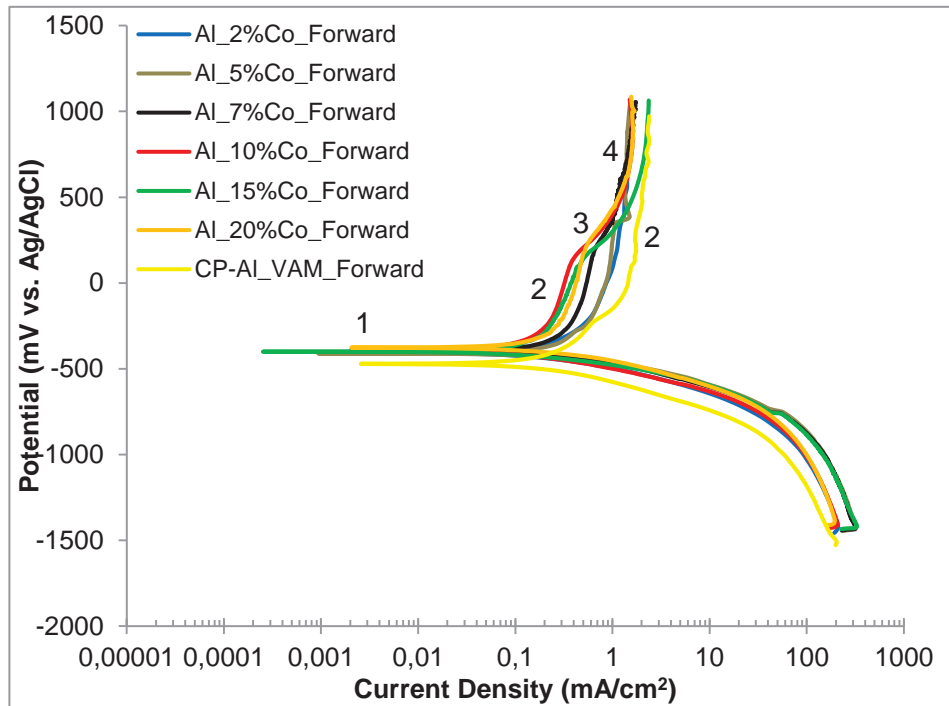
Διάγραμμα 8.12: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις του κράματος Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου και καθαρού κοβαλτίου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



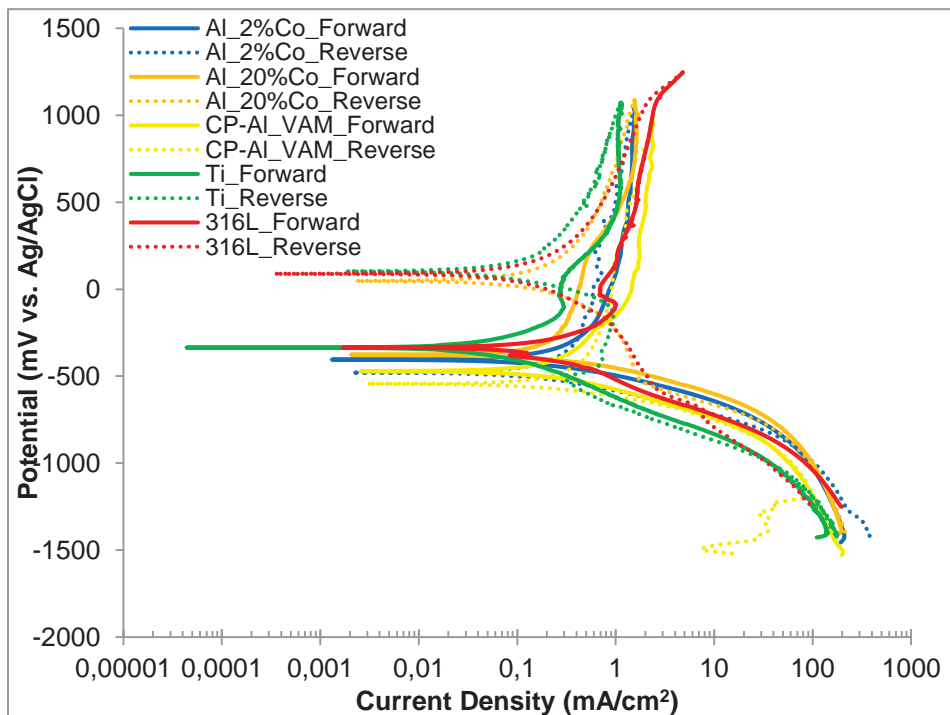
Διάγραμμα 8.13: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις του κράματος Al-20 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου και καθαρού κοβαλτίου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.14: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις των κραμάτων Al-Co (2-20 %κ.β. Co) που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Διάγραμμα 8.15: Καμπύλες ορθής πόλωσης για τα κράματα Al-Co (2-20 κ.β. Co) καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.)



Διάγραμμα 8.16: Κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις των κραμάτων Al-2 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co, εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου καθώς και ωστενιτικού ανοξειδωτού χάλυβα 316L, καθαρού τιτανίου σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).

Πίνακας 8.1: Ηλεκτροχημικές τιμές για τα εξεταζόμενα κράματα σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ σε θερμοκρασία δωματίου. E_{corr}: δυναμικό διάβρωσης, E_{a/c tr}: δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, E_{cp}: δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης, E_b: δυναμικό κατάρρευσης. (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	E _{a/c tr} (mV vs. Ag/AgCl)	E _b (mV vs. Ag/AgCl)	E _{cp1} (mV vs. Ag/AgCl)	E _{cp2} (mV vs. Ag/AgCl)
CP-Al_VAM	-442 ± 41	-494 ± 42	-	-285 ± 18	-
CP-Al_Cast	-523 ± 11	-613 ± 10	-	-296 ± 19	-
CP-Al_Sheet	-588 ± 13	-581 ± 18	-	-297 ± 4	-
Al-2Co	-410 ± 6	-482 ± 4	-	-201 ± 28	-
Al-5Co	-412 ± 2	-467 ± 5	-	-232 ± 18	-
Al-7Co	-383 ± 13	38 ± 24	164 ± 16	-243 ± 24	500 ± 14
Al-10Co	-396 ± 4	39 ± 25	163 ± 22	-251 ± 30	506 ± 10
Al-15Co	-386 ± 17	40 ± 30	151 ± 18	-254 ± 27	481 ± 15
Al-20Co	-378 ± 7	50 ± 15	175 ± 22	-255 ± 11	487 ± 5
316L	-360 ± 75	69 ± 28	-	-76 ± 15	-
CP-Ti	-320 ± 23	115 ± 17	100 ± 9	-124 ± 25	437 ± 35
CP-Co	-305 ± 11	-382 ± 2	-	151 ± 16	-

Πίνακας 8.2: Ηλεκτροχημικές τιμές για τα εξεταζόμενα κράματα σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ σε θερμοκρασία δωματίου. E_{corr}: δυναμικό διάβρωσης, E_{a/c tr}: δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική κατάσταση, E_{cp}: δυναμικό κρίσιμης παθητικοποίησης, E_b: δυναμικό κατάρρευσης. (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	E _{a/c tr} - E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	E _{cp1} - E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)	E _b - E _{cp1} (mV vs. Ag/AgCl)	E _b - E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)
CP-Al_VAM	-52 ± 3	157 ± 23	-	-
CP-Al_Cast	-90 ± 4	227 ± 8	-	-
CP-Al_Sheet	-10 ± 5	291 ± 9	-	-
Al-2Co	-72 ± 2	209 ± 19	-	-
Al-5Co	-55 ± 3	180 ± 16	-	-
Al-7Co	421 ± 11	189 ± 11	407 ± 8	524 ± 3
Al-10Co	435 ± 21	145 ± 26	419 ± 8	559 ± 9
Al-15Co	426 ± 13	132 ± 10	405 ± 9	537 ± 3
Al-20Co	428 ± 8	123 ± 4	430 ± 11	562 ± 15
316L	429 ± 47	284 ± 60	-	-
CP-Ti	435 ± 6	196 ± 2	224 ± 16	420 ± 14
CP-Co	-77 ± 9	456 ± 5	-	-

Πίνακας 8.3: Ηλεκτροχημικές τιμές για τα εξεταζόμενα κράματα σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ σε θερμοκρασία δωματίου. i_{p1} : πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης στο πρώτο στάδιο παθητικοποίησης (στάδιο 2), i_{p2} : πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης στο δεύτερο στάδιο παθητικοποίησης (στάδιο 4). (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	i_{p1} (mA/cm ²)	i_{p2} (mA/cm ²)
CP-Al_VAM	1.47 ± 0.19	-
CP-Al_Cast	1.44 ± 0.25	-
CP-Al_Sheet	1.36 ± 0.04	-
Al-2Co	1.18 ± 0.05	-
Al-5Co	1.04 ± 0.22	-
Al-7Co	0.44 ± 0.06	1.28 ± 0.04
Al-10Co	0.33 ± 0.11	1.18 ± 0.16
Al-15Co	0.36 ± 0.05	1.26 ± 0.07
Al-20Co	0.37 ± 0.08	1.18 ± 0.10
316L	3.37 ± 0.81	-
CP-Ti	0.17 ± 0.06	1.12 ± 0.05
CP-Co	197.08 ± 7.97	-

Πίνακας 8.4: Δεδομένα που υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Tafel για τα εξεταζόμενα κράματα σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.). (οι τιμές αποτελούν μ.ο. 4 μετρήσεων)

Κράμα	i_{corr} (mA/cm ²)	β_c (mV/decade)	α_c (mV)	rc^2	ΔE (mV vs. Ag/AgCl)	Δi (mA/cm ²)
CP-Al_VAM	0.19 ± 0.07	-142 ± 8	-615 ± 8	0.994 ± 0.003	(-663) - (-523)	0.43 - 0.54
CP-Al_Cast	0.14 ± 0.08	-114 ± 6	-620 ± 21	0.997 ± 0.001	(-672) - (-565)	0.41 - 0.57
CP-Al_Sheet	0.15 ± 0.05	-86 ± 6	-681 ± 7	0.992 ± 0.006	(-716) - (-629)	0.42 - 0.57
Al-2Co	0.22 ± 0.07	-116 ± 6	-505 ± 10	0.989 ± 0.009	(-570) - (-456)	0.42 - 0.57
Al-5Co	0.29 ± 0.08	-121 ± 12	-476 ± 10	0.987 ± 0.002	(-570) - (-461)	0.12 - 0.88
Al-7Co	0.26 ± 0.09	-122 ± 9	-463 ± 23	0.989 ± 0.002	(-533) - (-421)	0.11 - 0.98
Al-10Co	0.17 ± 0.09	-105 ± 5	-488 ± 20	0.996 ± 0.001	(-547) - (-446)	0.24 - 0.74
Al-15Co	0.20 ± 0.07	-97 ± 6	-465 ± 20	0.991 ± 0.001	(-538) - (-442)	0.10 - 0.89
Al-20Co	0.27 ± 0.08	-125 ± 10	-456 ± 12	0.993 ± 0.003	(-597) - (-458)	0.08 - 0.97
316L	0.25 ± 0.09	-160 ± 17	-545 ± 19	0.996 ± 0.003	(-646) - (-434)	0.41 - 0.58
CP-Ti	0.04 ± 0.01	-188 ± 2	-582 ± 21	0.989 ± 0.008	(-568) - (-386)	0.21 - 1.22
CP-Co	0.17 ± 0.05	-141 ± 8	-414 ± 3	0.994 ± 0.002	(-480) - (-348)	0.43 - 0.55

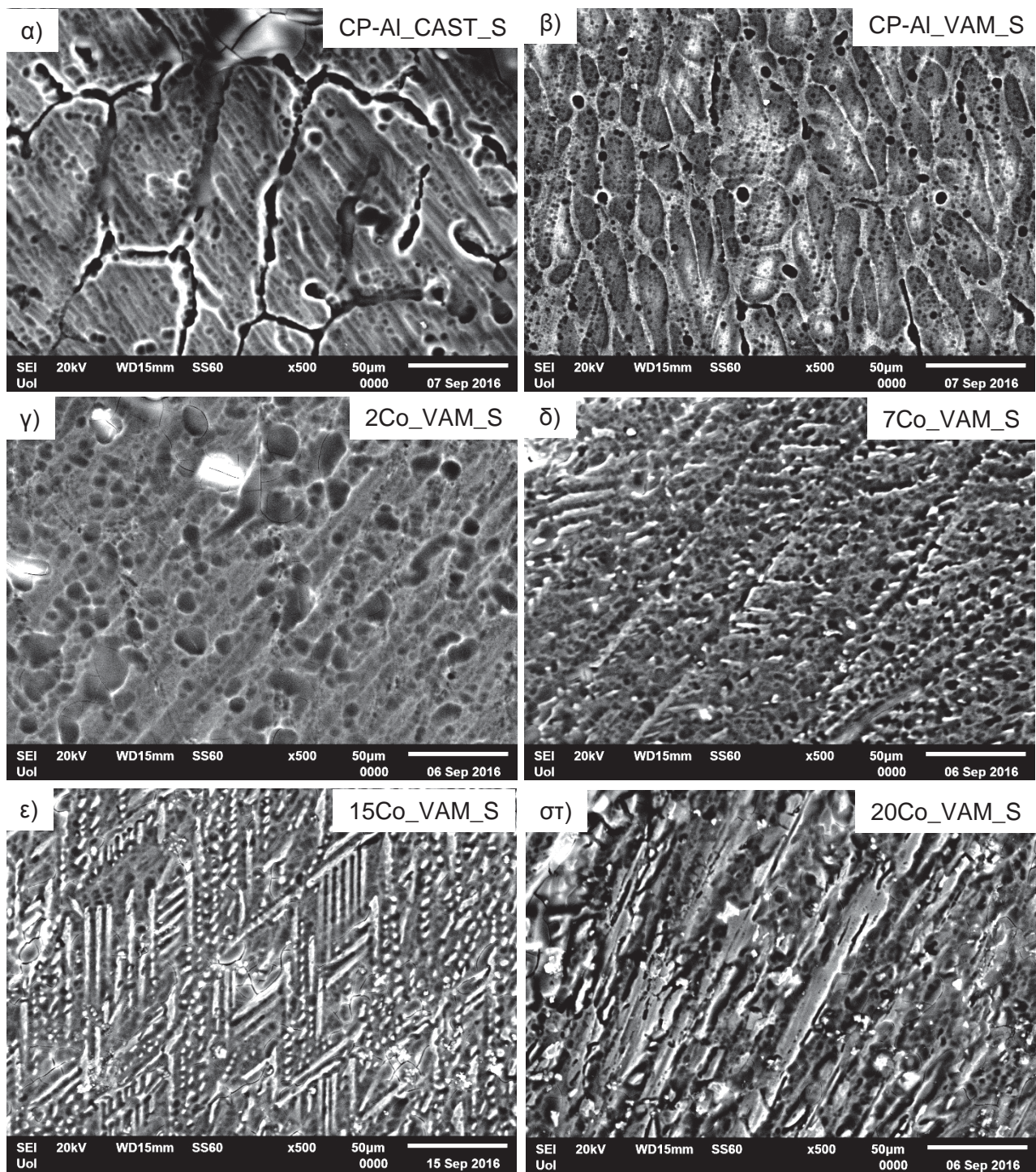
8.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

Στην **Εικόνα 8.1** παρουσιάζονται οι διαβρωμένες επιφάνειες για: α) χυτό εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ) Al-2 %κ.β. Co, δ) Al-7 %κ.β. Co, ε) Al-15 %κ.β. Co, στ) Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε 1M H₂SO₄ (θ.δ.). Όσον αφορά τα κράματα Al-Co, η επιφάνεια εμφανίζεται υποβαθμισμένη ενώ οι ενδείξεις διάβρωσης εντοπίζονται κυρίως στη φάση του αλουμινίου, κοντά στη διεπιφάνεια των φάσεων Al/Al₉Co₂ λόγω σχηματισμού γαλβανικού κελιού στο οποίο το Al λειτουργεί ως άνοδος. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην επιφάνεια του Al-2 %κ.β. Co (**Εικόνα 8.1γ**) εντοπίζονται οπές ενώ στις μεγαλύτερες συστάσεις (**Εικόνα 8.1δ,ε,στ**) το φαινόμενο εμφανίζεται να είναι πιο ήπιο. Οι παρατηρούμενες οπές μπορούν να συσχετιστούν με το επίστρωμα που δημιουργείται στην επιφάνεια του αλουμινίου κατά την έκθεσή του στο υδατικό διάλυμα του θειικού οξέος. Έτσι, το επιφανειακό επίστρωμα είναι πορώδες και περιέχει μικρές ποσότητες θείου που προέρχονται από τα θειικά ιόντα ενώ κάτωθεν σχηματίζεται ένα πιο σταθερό επίστρωμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο το άνω όσο και τα κάτω επίστρωμα, αποτελούνται από γ-Al₂O₃ [2]. Έτσι ο ηλεκτρολύτης μπορεί να διεισδύσει στο άνω πορώδες επίστρωμα, όμως το κάτω επίστρωμα προστατεύει τα κράματα αλουμινίου αλλά και τα κράματα Al-Co από την περαιτέρω διείδυση, κάτι που γίνεται αντιληπτό και από την παθητικοποίηση που παρατηρείται στις καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Κατά τη μελέτη της υποβαθμισμένης επιφάνειας του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση και τήξη τόξου (**Εικόνα 8.1α, β**), ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης που παρατηρείται είναι η περικρυσταλλική διάβρωση. Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης που παρατηρήθηκε κατά την εμβάπτιση αλουμινίου σε υδατικό διάλυμα 2,4M H₂SO₄ σύμφωνα με τους Isasi et al. [3]. Η παρατήρηση των διαβρωμένων επιφανειών επιβεβαιώνει ότι τα κράματα Al-Co με υψηλότερη περιεκτικότητα σε κοβάλτιο, εμφανίζουν λιγότερο έντονα σημάδια διάβρωσης και άρα βελτιωμένη συμπεριφορά σε διάβρωση.

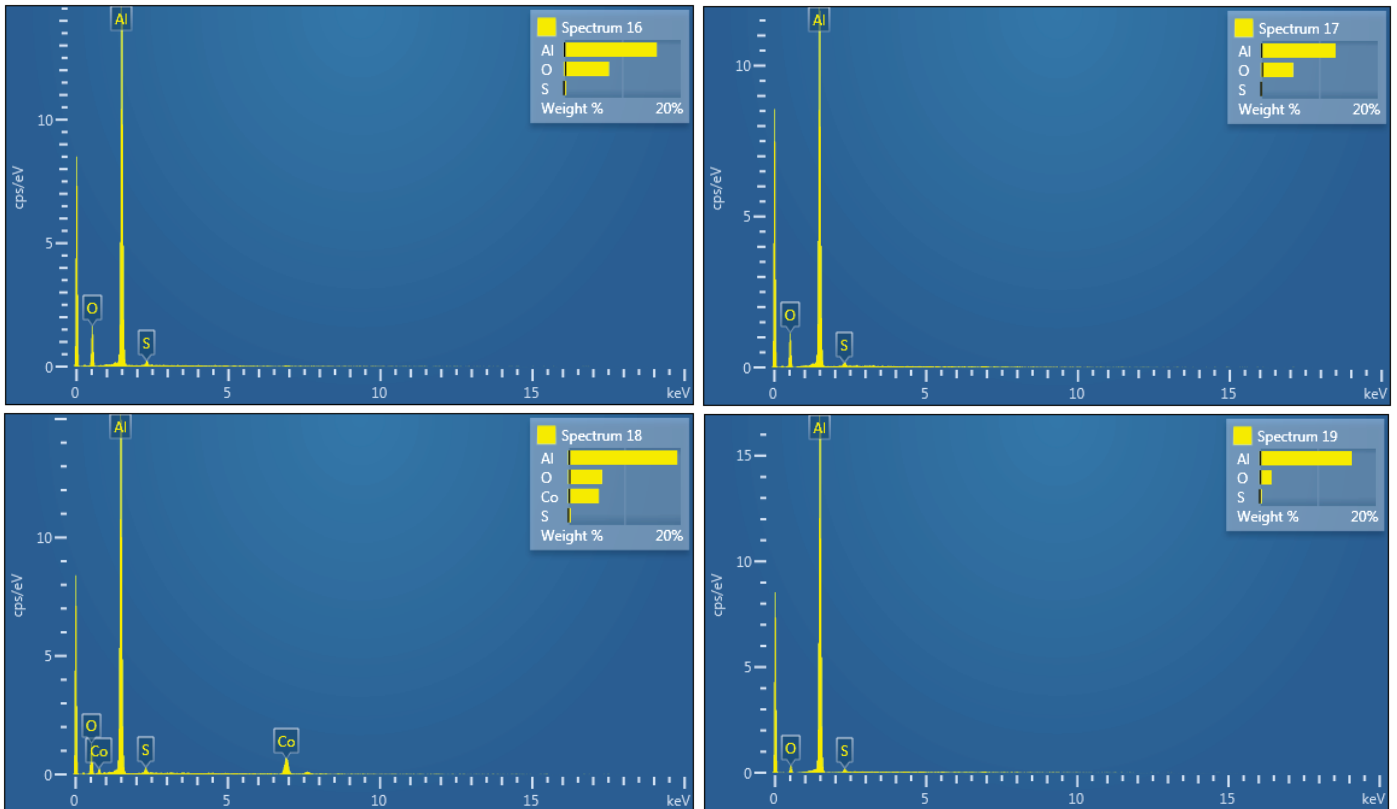
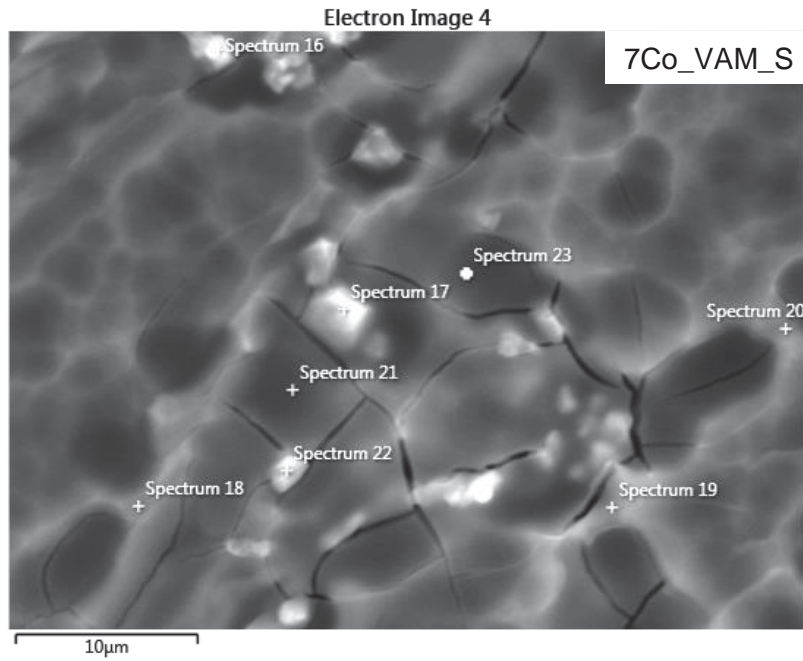
Στις **Εικόνες 8.2, 8.3, 8.4** απεικονίζεται η διαβρωμένη επιφάνεια των κραμάτων Al-7 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co και Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) καθώς και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση, και στα τρία διαφορετικά κράματα τόσο η μήτρα αλουμινίου όσο και η ενδομεταλλική ένωση εμφανίζονται να είναι οξειδωμένες. Έτσι λοιπόν φαίνεται ότι η σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρείται μετά το στάδιο της ενεργούς διάβρωσης στα κράματα Al-Co, σχετίζεται με την παθητικοποίηση τόσο της μήτρας αλουμινίου όσο και της ενδομεταλλικής ένωσης Al₉Co₂. Επιπρόσθετα, για τα κράματα Al-7 %κ.β. Co, Al-

15 %κ.β. Co εντοπίζεται και στις δυο φάσεις (Al, Al₉Co₂) θείο που προέρχεται από την προσρόφηση θειικών ιόντων στην επιφάνεια των κραμάτων. Σύμφωνα με τους Mercier et al., η διάλυση του αλουμινίου στο περιβάλλον του H₂SO₄ μειώνεται καθώς αυξάνει η κάλυψη της επιφάνειας με ιόντα θείου, ενώ σταματά όταν η επιφάνεια κορεστεί σε θειικά ιόντα [1].

Στην **Εικόνα 8.5** απεικονίζονται οι τομές των διαβρωμένων επιφανειών μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε 1M H₂SO₄ (θ.δ.) για: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, β) Al-2 %κ.β. Co, γ) Al-7 %κ.β. Co, δ) Al-20 %κ.β. Co. Όπως γίνεται αντιληπτό, σε όλα τα εξεταζόμενα κράματα, έχει δημιουργηθεί στην επιφάνειά τους ένα συμπαγές επίστρωμα το οποίο δείχνει να τα προστατεύει έναντι της διείσδυσης του ηλεκτρολύτη. Στις **Εικόνες 8.6, 8.7** απεικονίζονται οι τομές των διαβρωμένων επιφανειών μετά από ποτενσιοδυναμική πόλωση σε 1M H₂SO₄ (θ.δ.) για τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co καθώς και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Όπως φαίνεται και στα δυο εξεταζόμενα κράματα, το προστατευτικό επίστρωμα εμφανίζεται εμπλουτισμένο σε θείο καθώς και σε κοβάλτιο. Η παρουσία κοβαλτίου δείχνει τη συμμετοχή του στη σταθεροποίηση του επιστρώματος, όπως έχει φανεί και από εργασίες όπου η ενσωμάτωση μεταβατικών μετάλλων στο οξείδιο του αλουμινίου έχει ευεργετική δράση στη βελτίωση της συμπεριφοράς σε διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου [4-7].

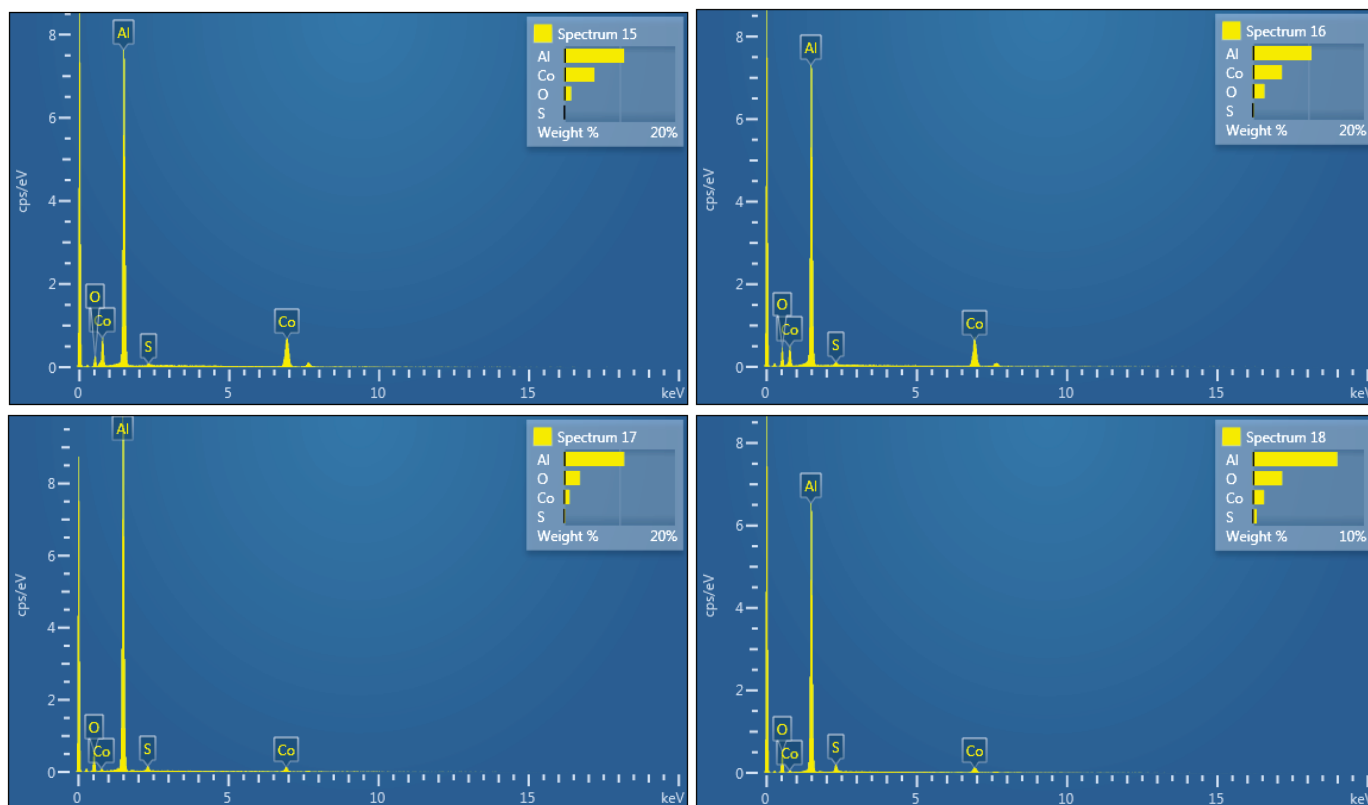
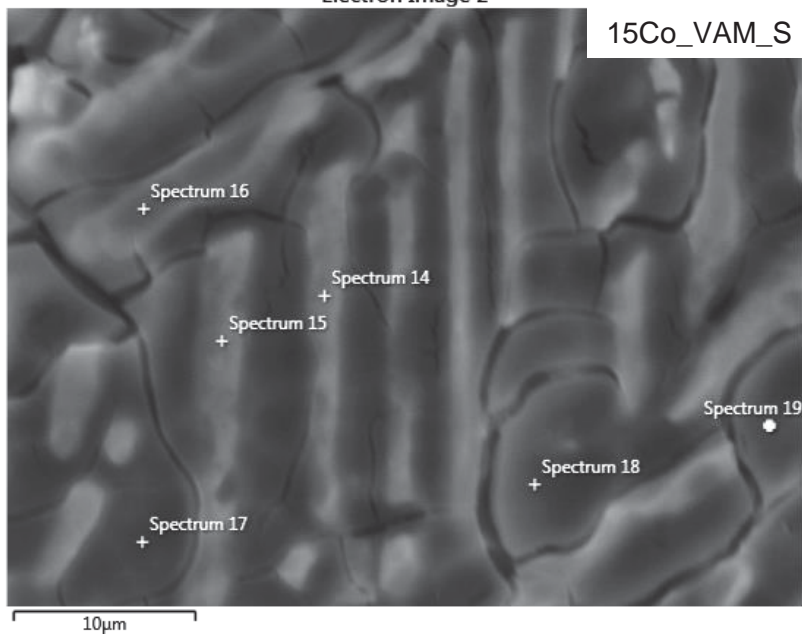


Εικόνα 8.1: Διαβρωμένη επιφάνεια των κραμάτων: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ) Al-2 %κ.β. Co, δ) Al-7 %κ.β. Co, ε) Al-15 %κ.β. Co, στ) Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



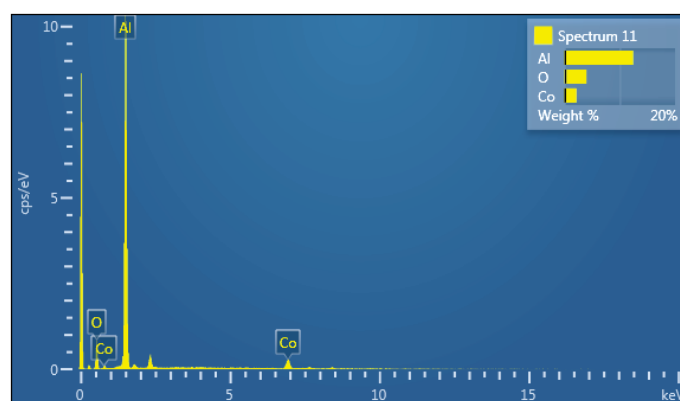
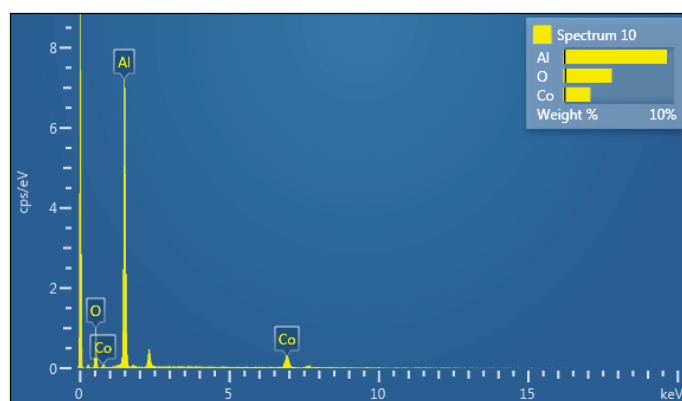
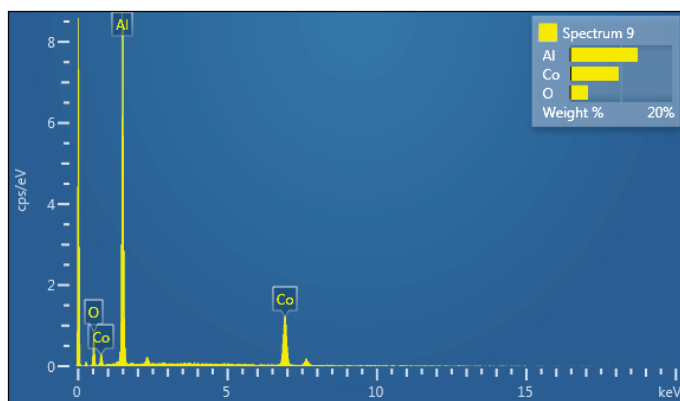
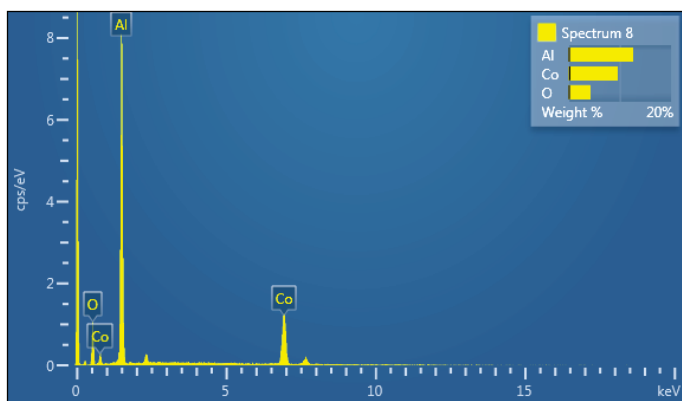
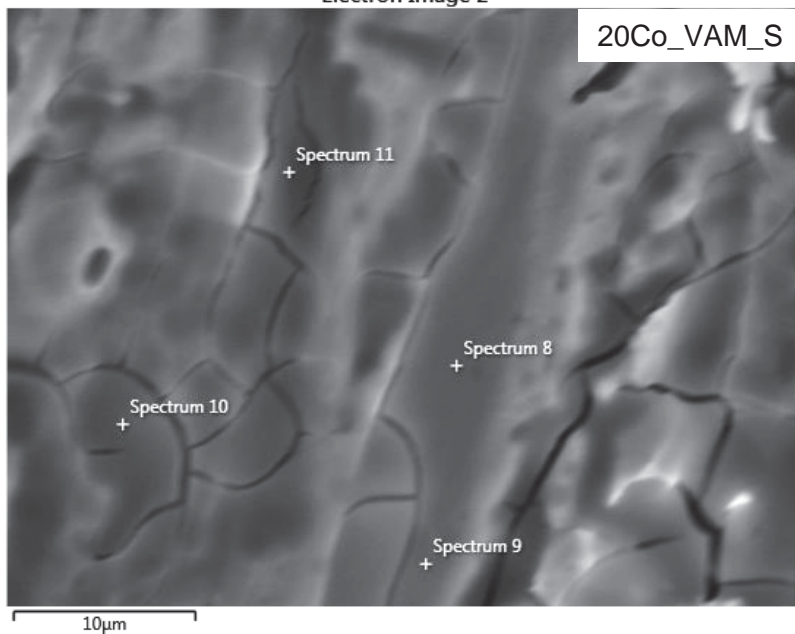
Εικόνα 8.2: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).

Electron Image 2

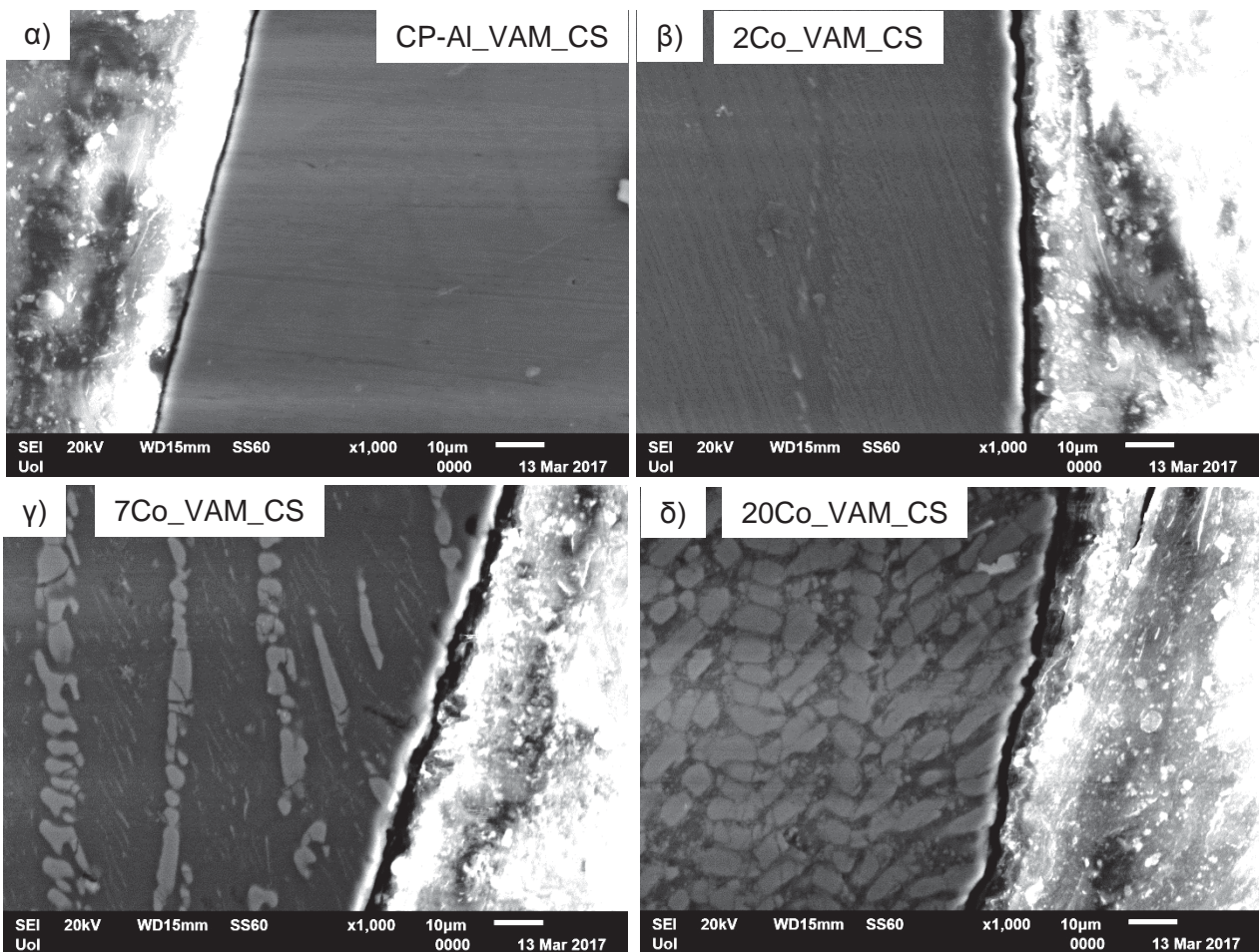


Εικόνα 8.3: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-15 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).

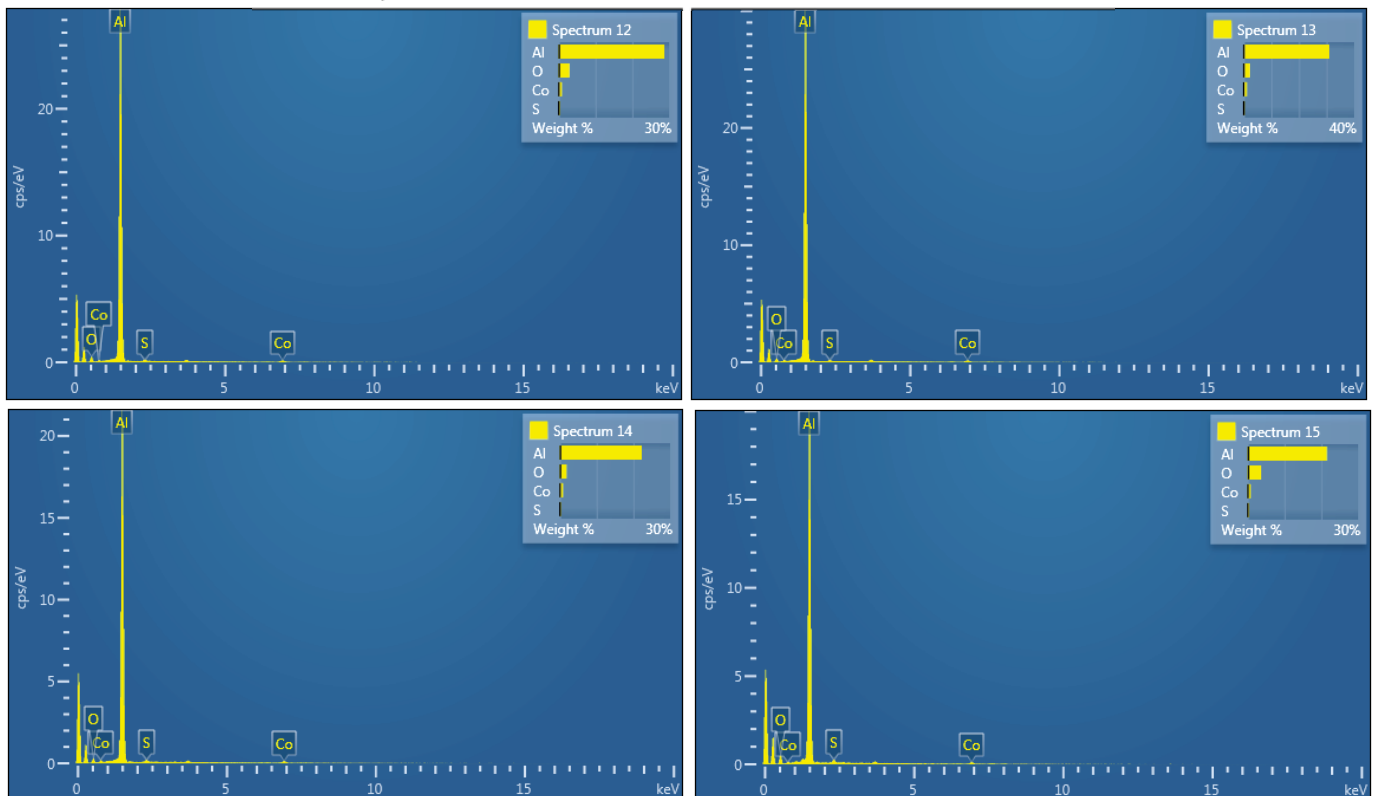
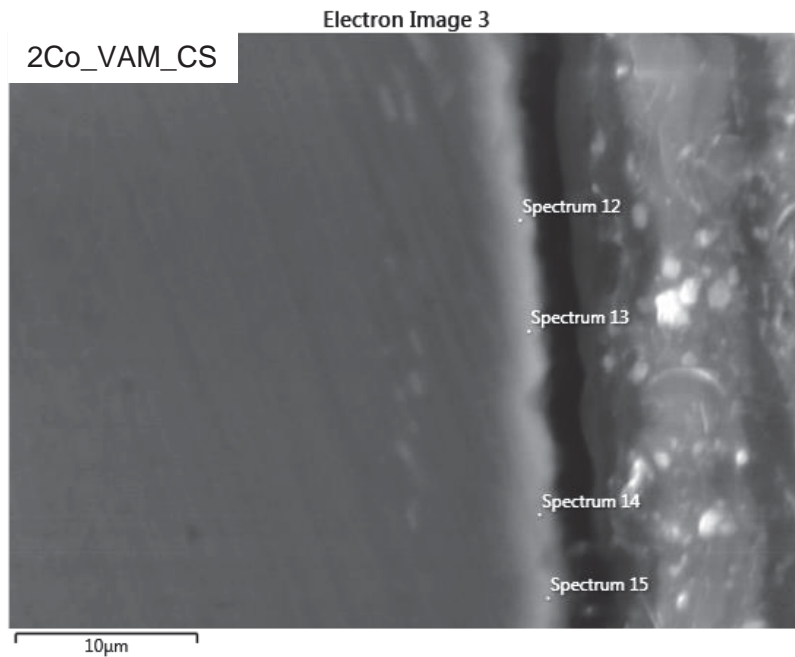
Electron Image 2



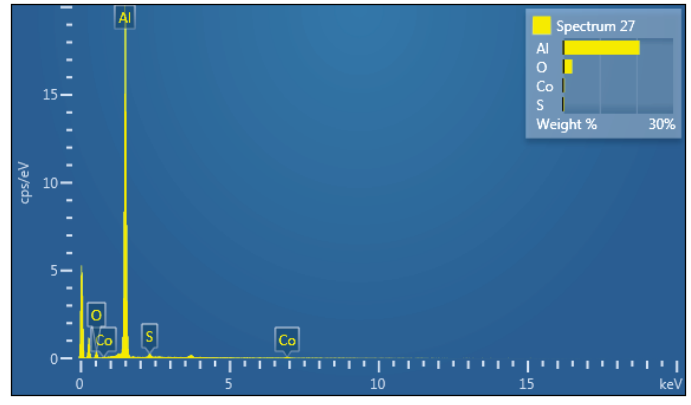
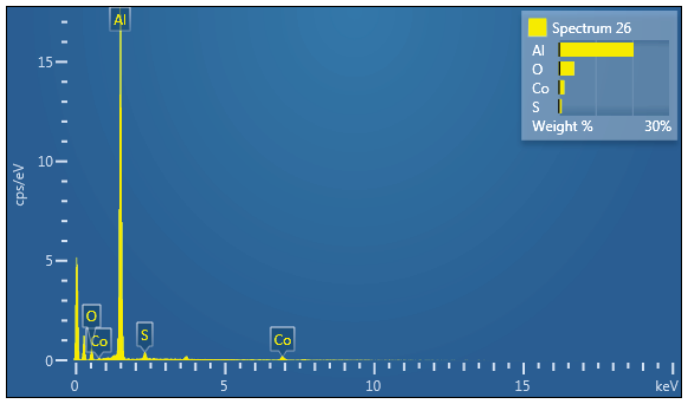
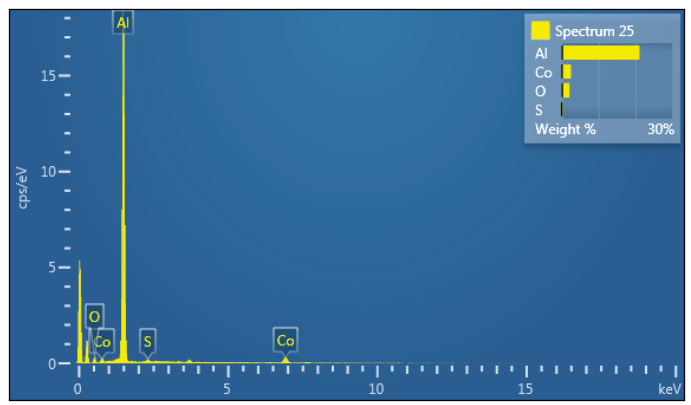
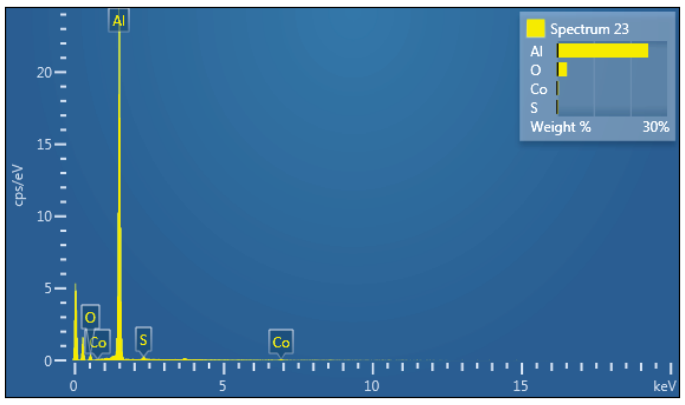
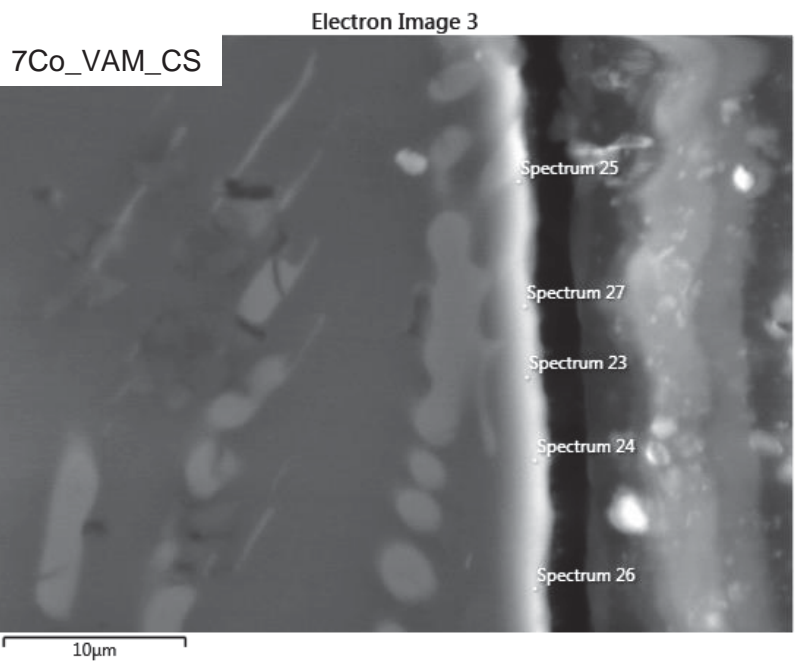
Εικόνα 8.4: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Εικόνα 8.5: Τομές των διαβρωμένων επιφανειών των κραμάτων: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, β) Al-2 %κ.β. Co, γ) Al-7 %κ.β. Co, δ) Al-20 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Εικόνα 8.6: Στοιχειακή ανάλυση της τομής της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-2 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).



Εικόνα 8.7: Στοιχειακή ανάλυση της τομής της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.).

8.5 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

1M H₂SO₄

Στα **Διαγράμματα 8.17, 8.18** απεικονίζονται οι μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας για τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co και Al-20 %κ.β. Co σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.). Στη μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικό ίσο με -360 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 1) για το κράμα Al-2 %κ.β. Co (**Διάγραμμα 8.17α**), αρχικά παρατηρείται μια έντονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ενώ στη συνέχεια η πυκνότητα ρεύματος εμφανίζει τάσεις σταθεροποίησης. Αυτή η συμπεριφορά αντιστοιχεί σε ενεργή διάβρωση, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης του κράματος. Οι μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας που αντιστοιχούν σε δυναμικά 0 mV, 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2) για το κράμα Al-2 %κ.β. Co αντιστοιχούν στην αρχή και στο μέσον της περιοχής σταθεροποίησης της πυκνότητας ρεύματος του κράματος στην καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Αρχικά εμφανίζουν έντονη μείωση της πυκνότητας ρεύματος η οποία κατά την εξέλιξη των μετρήσεων τείνει να σταθεροποιηθεί, συμπεριφορά που σχετίζεται με το σχηματισμό ενός προστατευτικού επιφανειακού επιστρώματος μεγίστου πάχους. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη μέτρηση στα 600 mV vs. Ag/AgCl, εμφανίζονται έντονες αυξομειώσεις της πυκνότητας ρεύματος, γεγονός που δείχνει ότι πιθανόν να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα δυο διεργασίες, μια ενεργή και μια παθητική.

Όσον αφορά τη μέτρηση χρονοαμπερομετρίας για το κράμα Al-7 %κ.β. Co (**Διάγραμμα 8.17β**) σε δυναμικό ίσο με -360 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 1), αρχικά παρατηρείται μια έντονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος η οποία στη συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί. Στις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας που αντιστοιχούν σε δυναμικά ίσα με 0 mV vs. AgCl (στάδιο 2), 280 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 3), 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4), παρατηρείται παρόμοια μορφή στις καμπύλες με αρχική έντονη μείωση της πυκνότητας ρεύματος, η οποία στη συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί, ένδειξη σχηματισμού ενός σταθερού επιφανειακού φιλμ μεγίστου πάχους.

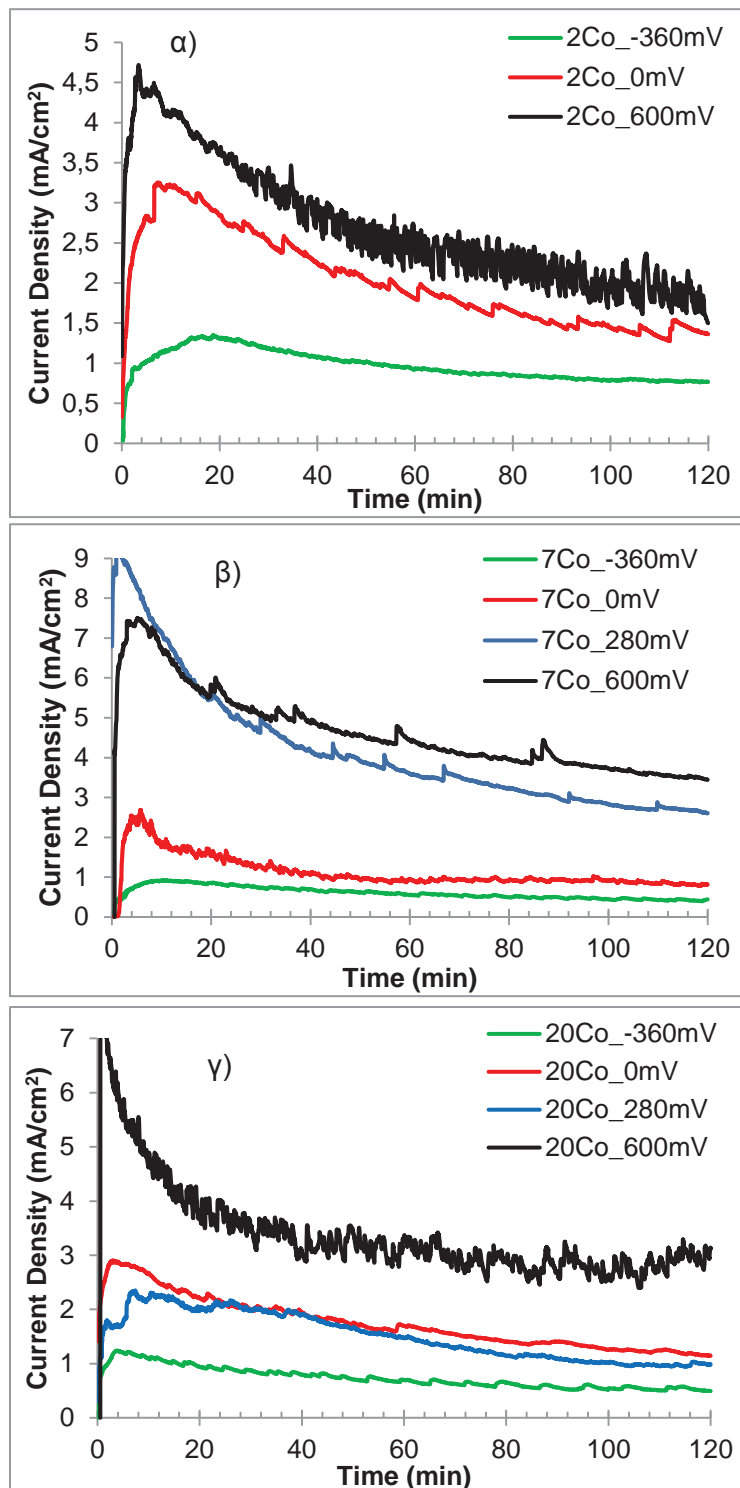
Μελετώντας την καμπύλη χρονοαμπερομετρίας του κράματος Al-20 %κ.β. Co (**Διάγραμμα 8.17γ**) σε δυναμικό ίσο με -360 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 1), αρχικά παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας ρεύματος ενώ κατά την πρόοδο της δοκιμής η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί. Σχετικά με τις μετρήσεις σε δυναμικά ίσα με 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2), 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4), παρατηρείται μια έντονη αρχική μείωση της πυκνότητας ρεύματος η οποία στη συνέχεια τείνει να σταθεροποιηθεί. Αξιοσημείωτο είναι ότι στη μέτρηση χρονοαμπερομετρίας στα 600 mV vs. Ag/AgCl για το κράμα Al-20 %κ.β. Co εμφανίζεται έντονη αυξομείωση της πυκνότητας ρεύματος, μια ένδειξη ότι ταυτόχρονα λαμβάνουν χώρα μια παθητική και μια ενεργή διεργασία. Τέλος, όσον αφορά τη μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε

δυναμικό ίσο με 280 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 3), αρχικά παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας ρεύματος που ακολουθείται από μια περιοχή σταθεροποίησής της, ενώ στη συνέχεια του πειράματος η πυκνότητα ρεύματος τείνει να μειωθεί.

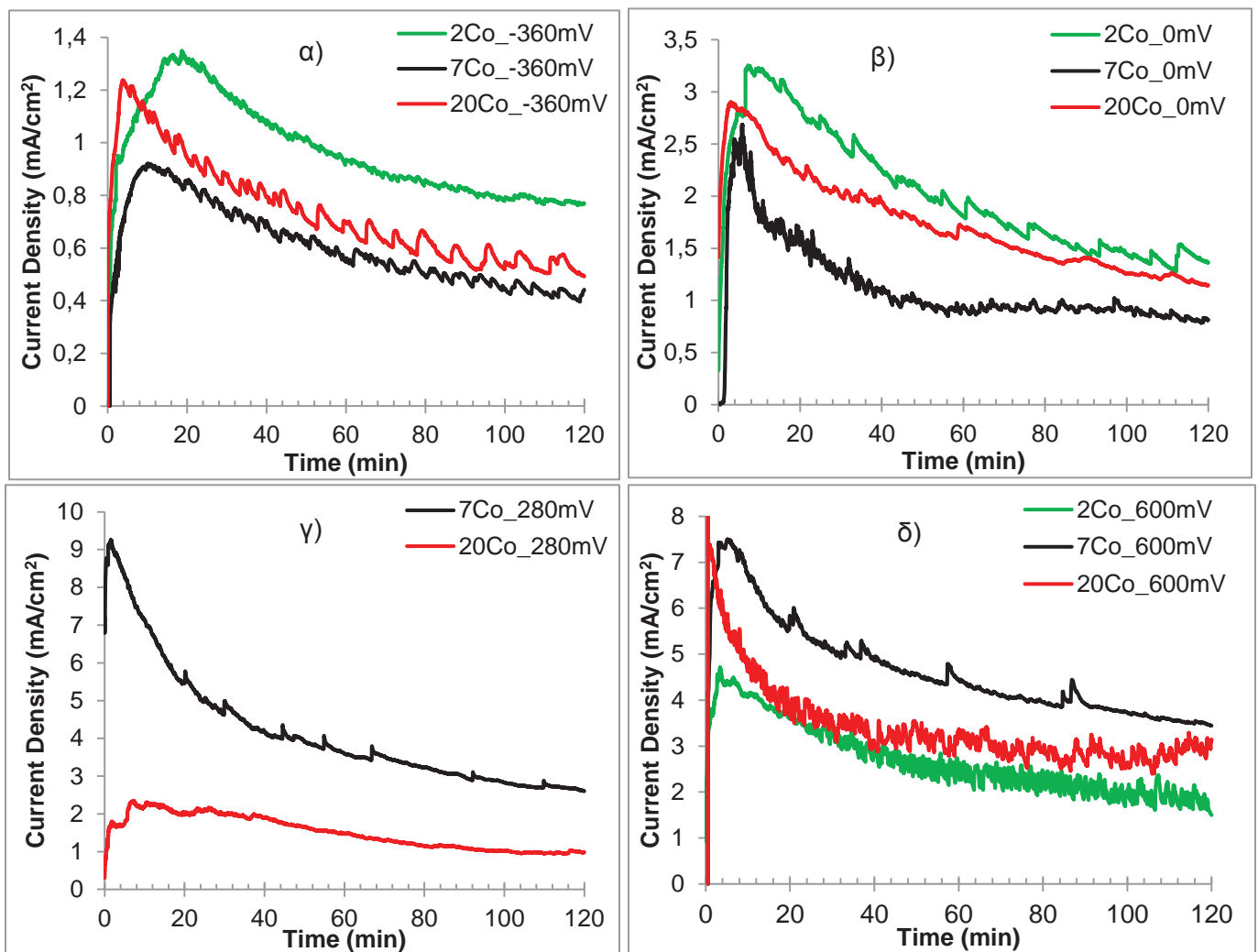
Όσον αφορά το κράμα Al-2 %κ.β. Co, οι μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας επιβεβαιώνουν ότι το στάδιο 1 (-360 mV vs. Ag/AgCl) είναι πράγματι ένα στάδιο ενεργής διάβρωσης ενώ κατά το στάδιο σταθεροποίησης της πυκνότητας ρεύματος τόσο στην αρχή (0 mV vs. Ag/AgCl) όσο και στο μέσον του (600 mV vs. Ag/AgCl) λαμβάνει χώρα παθητικοποίηση. Αξίζει να σημειωθεί όμως ότι στο μέσον του σταδίου παθητικοποίησης, η έντονη αυξομείωση της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρήθηκε είναι ενδεικτικό του γεγονότος ότι ταυτόχρονα λαμβάνουν χώρα δυο διεργασίες, μια ενεργή και μια παθητική. Οι μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας για το κράμα Al-7 %κ.β. Co δείχνουν ότι στο στάδιο 1 (-360 mV vs. Ag/AgCl) λαμβάνει χώρα ενεργή διάβρωση, ενώ τα στάδια 2 (0 mV vs. Ag/AgCl), 3 (280 mV vs. Ag/AgCl), 4 (600 mV vs. Ag/AgCl) αντιστοιχούν σε στάδια παθητικοποίησης. Στις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας για το κράμα Al-20 %κ.β. Co, στο στάδιο 1 (-360 mV vs. Ag/AgCl) επιβεβαιώνεται ότι πράγματι λαμβάνει χώρα ενεργή διάβρωση. Τα στάδια 2 (0 mV vs. Ag/AgCl), 4 (600 mV vs. Ag/AgCl) επιβεβαιώνεται ότι αντιστοιχούν σε παθητικές περιοχές, ενώ το στάδιο 3 (280 mV vs. Ag/AgCl) αντιστοιχεί σε μεταβατική περιοχή. Αξιοσημείωτο είναι ότι όπως και στο κράμα Al-2 %κ.β. Co, έτσι και στο Al-20 %κ.β. Co για δυναμικό ίσο με 600 mV vs. Ag/AgCl παρατηρείται έντονη αυξομείωση της πυκνότητας ρεύματος, ενδεικτικό της διάλυσης και του επανασηματισμού του επιφανειακού προστατευτικού επιστρώματος.

Συγκρίνοντας τις καμπύλες χρονοαμπερομετρίας ανάμεσα στις διαφορετικές συστάσεις (**Διάγραμμα 8.18**), στο στάδιο 1 (-360 mV vs. Ag/AgCl) προκύπτει ότι το κράμα Al-7 %κ.β. Co αντιστοιχεί στις χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος, ακολουθούμενο από το Al-20 %κ.β. Co ενώ το Al-2 %κ.β. Co αντιστοιχεί στις υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι κατά το στάδιο 1 λαμβάνει χώρα ενεργή διάλυση του αλουμινίου και στο κράμα Al-2 %κ.β. Co η έκταση της μήτρας αλουμινίου είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τις άλλες συστάσεις. Όσον αφορά τις μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας στο στάδιο 2 (0 mV vs. Ag/AgCl), παρατηρείται ότι το κράμα Al-7 %κ.β. Co αντιστοιχεί στις χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, ακολουθούμενο από το Al-20 %κ.β. Co και από το Al-2 %κ.β. Co. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τις καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, όπου κατά το στάδιο 2, το Al-2 %κ.β. Co αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με τα κράματα Al-Co με περιεκτικότητα κοβαλτίου άνω του 7 %κ.β. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι κατά το στάδιο 2, η επιφάνεια του Al-2 %κ.β. Co που αποτελείται κυρίως από αλουμίνιο, αργεί να κορεστεί σε θετικά ιόντα σε σχέση με τις υψηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co. Στο στάδιο 3 (280 mV vs. Ag/AgCl) το κράμα Al-20 %κ.β. Co αντιστοιχεί σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με το κράμα Al-7 %κ.β. Co. Όσον αφορά το

στάδιο 4 (600 mV vs. Ag/AgCl), το κράμα Al-7 %κ.β. Co αντιστοιχεί στις υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος και ακολουθούν τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co.



Διάγραμμα 8.17: Μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας για τα κράματα: α) Al-2 %κ.β. Co, β) Al-7 %κ.β. Co, γ) Al-20 % κ.β. Co σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) σε δυναμικά -360 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 1), 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2), 280 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 3) και 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4).



Διάγραμμα 8.18: Μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας για τα κράματα Al-Co (2, 7, 20 %κ.β. Co) σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) στα εξής δυναμικά: α) -360 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 1), β) 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2), γ) 280 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 3), δ) 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4).

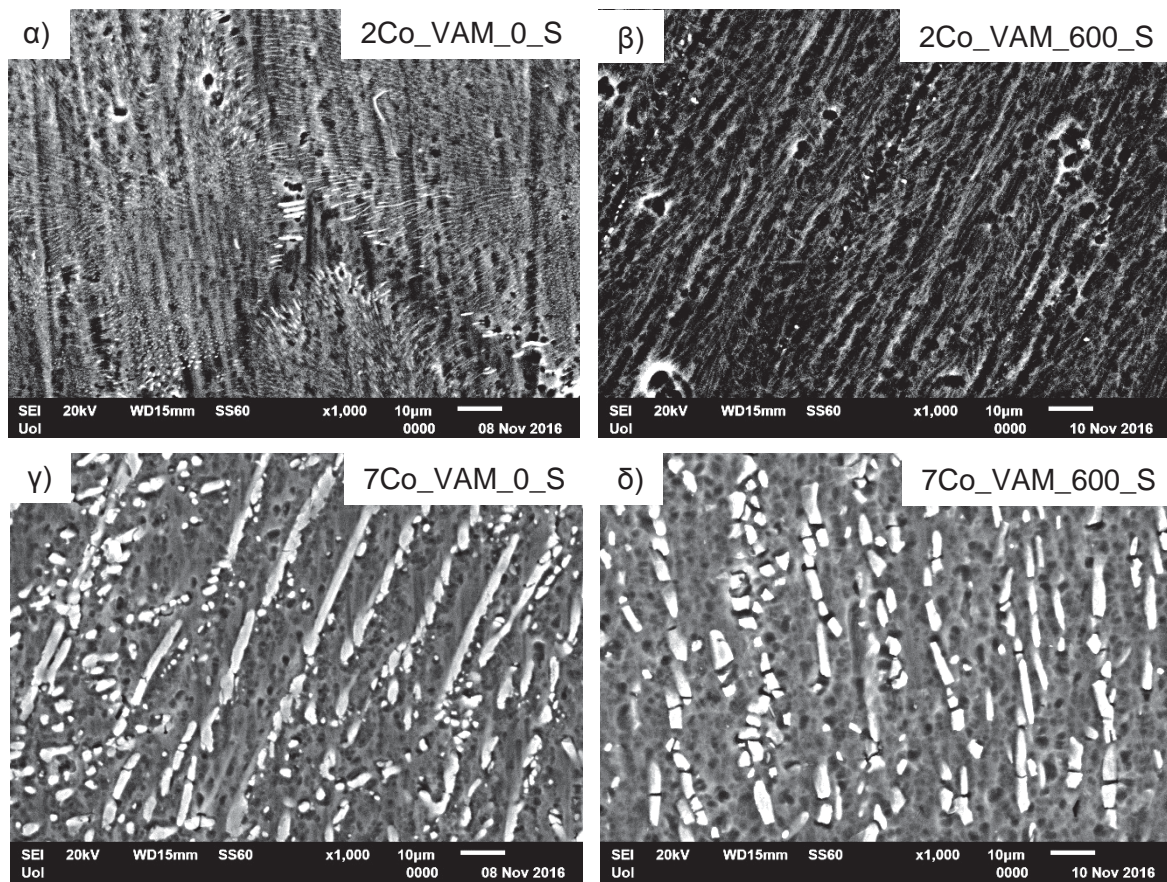
Στην **Εικόνα 8.8** απεικονίζονται οι διαβρωμένες επιφάνειες μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) για : α) Al-2 %κ.β. Co σε δυναμικό ίσο με 0 mV vs. Ag/AgCl, β) Al-2 %κ.β. Co σε δυναμικό ίσο με 600 mV vs. Ag/AgCl, γ) Al-7 %κ.β. Co σε δυναμικό ίσο με 0 mV vs. Ag/AgCl, δ) Al-7 %κ.β. Co σε δυναμικό ίσο με 600 mV vs. Ag/AgCl. Στην περίπτωση του κράματος Al-2 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικό ίσο με 0 mV vs. Ag/AgCl, παρατηρείται υποβάθμιση και σχηματισμός οπών στη φάση του αλουμινίου. Η επιλεκτική διάβρωση του αλουμινίου αποδίδεται στο σχηματισμό γαλβανικού κελιού αναμεσα στο αλουμίνιο και την ενδομεταλλική ένωση. Εξετάζοντας την διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος Al-2 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικό ίσο με 600 mV vs. Ag/AgCl, διαπιστώνεται η ύπαρξη ευμεγεθών οπών, οι οποίες εντοπίζονται κυρίως στη φάση του αλουμινίου. Κατά την παρατήρηση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικά 0 mV vs. Ag/AgCl, 600 mV vs. Ag/AgCl, παρατηρούνται οπές στη φάση του αλουμινίου κοντά στην ενδομεταλλική ένωση λόγω του σχηματισμού γαλβανικού κελιού (Al/Al₉Co₂). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η παρατήρηση οπών μπορεί να συσχετιστεί με το σχηματισμό ενός πορώδους επιφανειακού επιστρώματος, κάτω από το οποίο σχηματίζεται ένα σταθερό προστατευτικό επίστρωμα που παρεμποδίζει την περαιτέρω διεύθυνση του ηλεκτρολύτη.

Στην **Εικόνα 8.9** παρατηρείται η διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος Al-2 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε 1M H₂SO₄ (θ.δ.) σε δυναμικό ίσο με -360 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 1), καθώς και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Παρατηρείται ότι στην επιφάνεια του κράματος έχει σχηματιστεί παχύ επιφανειακό επίστρωμα που περιέχει σημαντικές ποσότητες οξυγόνου και θείου. Τα ίχνη κοβαλτίου που εντοπίζονται στα όρια των «κόκκων» του οξειδίου αποδίδονται στην υποεπιφανειακή ύπαρξη Al₉Co₂, η οποία ανιχνεύεται λόγω του γεγονότος ότι το επίστρωμα είναι πιο λεπτό σε αυτά τα όρια. Ο σχηματισμός επιφανειακών επιστρωμάτων συνάδει με τη σταθεροποίηση των τιμών πυκνότητας ρεύματος της καμπύλης χρονοαμπερομετρίας (**Διάγραμμα 8.17α**). Συμπεραίνεται συνεπώς ότι κατά το στάδιο 1 η ενεργή διάβρωση που παρατηρείται ωφελείται στη διάλυση της μήτρας αλουμινίου. Στην **Εικόνα 8.10** παρατηρείται η διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) σε δυναμικό ίσο με 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2) καθώς και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Η ενδομεταλλική ένωση φαίνεται σχεδόν ανεπηρέαστη από τη διάβρωση, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τη στοιχειακή ανάλυση. Η μήτρα αλουμινίου φαίνεται να έχει οξειδωθεί ελαφρώς κάτι που επιβεβαιώνεται από τις μικρές ποσότητες οξυγόνου που έχουν εντοπιστεί. Συνεπώς, φαίνεται ότι η σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρείται κατά το στάδιο 2 οφείλεται κυρίως στην οξείδωση της μήτρας αλουμινίου με την Al₉Co₂ να μένει ανεπηρέαστη. Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά το στάδιο 2 εντοπίστηκαν σημαντικά μικρότερες ποσότητες οξυγόνου στη

μήτρα αλουμινίου σε σχέση με το στάδιο 1. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στην εξής θεώρηση: η πυκνή διασπορά ευτηκτικών πλακιδίων της Al_9Co_2 οδηγεί στο στάδιο 1 να υπάρχει συνδυασμός μεγάλης έκτασης της ανόδου (Al) και μικρής έκτασης της καθόδου (Al_9Co_2). Συνεπώς η διάλυση του αλουμινίου προχωράει με βραδύ ρυθμό ενώ και η παθητικοποίηση του αλουμινίου προχωράει με βραδύ ρυθμό μιας και είναι αποτέλεσμα της ενεργής διάλυσης (οξειδωσης) του αλουμινίου ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$) και της άμεσης αντίδρασης του με το οξυγόνο προς σχηματισμό οξειδίων/υδροξειδίων/όξυ-υδροξειδίων.

Στην **Εικόνα 8.11** παρατηρείται η διαβρωμένη επιφάνεια του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H_2SO_4 (θ.δ.) σε δυναμικό ίσο με 600 mV vs Ag/AgCl (στάδιο 4) καθώς και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Τόσο η ενδομεταλλική ένωση, όσο και η μήτρα αλουμινίου, εμφανίζονται να είναι οξειδωμένες ενώ ποσότητες θείου εντοπίζονται και στις δυο φάσεις. Έτσι, φαίνεται ότι η σταθεροποίηση της πυκνότητας ρεύματος που παρατηρείται κατά το στάδιο 4 οφείλεται στην παθητικοποίηση τόσο της μήτρας αλουμινίου όσο και της ενδομεταλλικής ένωσης. Επιπρόσθετα, ο εντοπισμός θείου οφείλεται στην προσρόφηση θειικών ιόντων που έχουν οδηγήσει την επιφάνεια σε κορεσμό σταματώντας έτσι την περαιτέρω διάλυση του αλουμινίου. Αξιοσημείωτη είναι η ανίχνευση μικροποσοτήτων κοβαλτίου στο επίστρωμα της φάσης του αλουμινίου που δείχνει τη συμμετοχή του κοβαλτίου στην σταθεροποίηση του παθητικού οξειδίου του αλουμινίου [4-7].

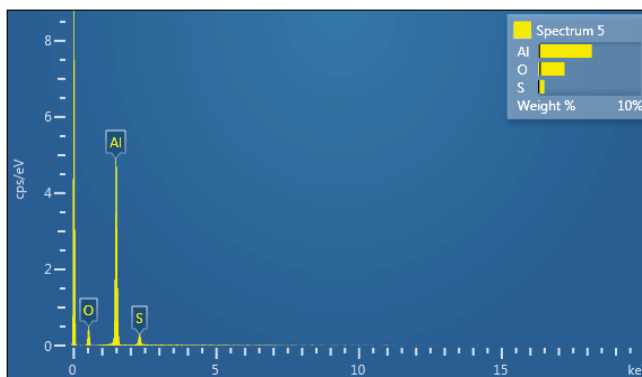
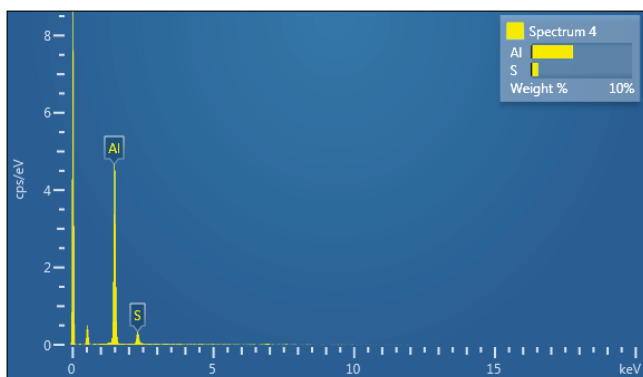
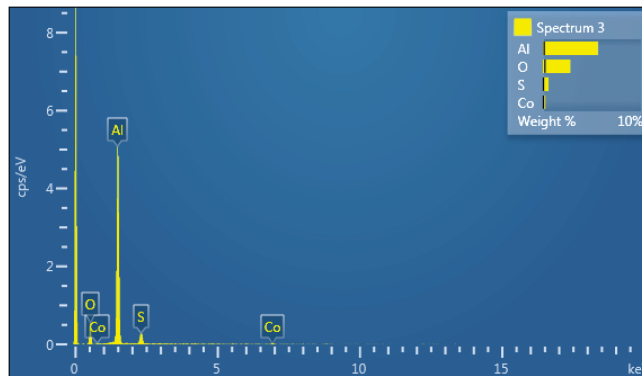
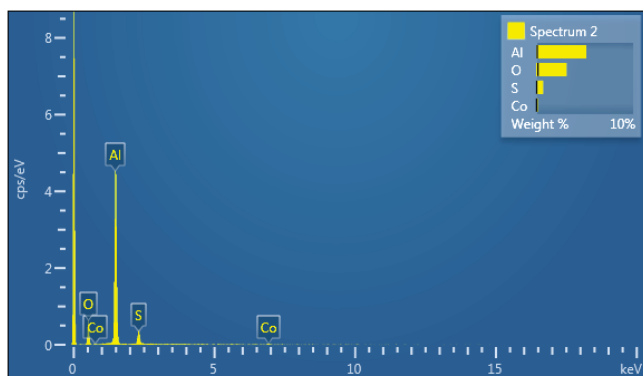
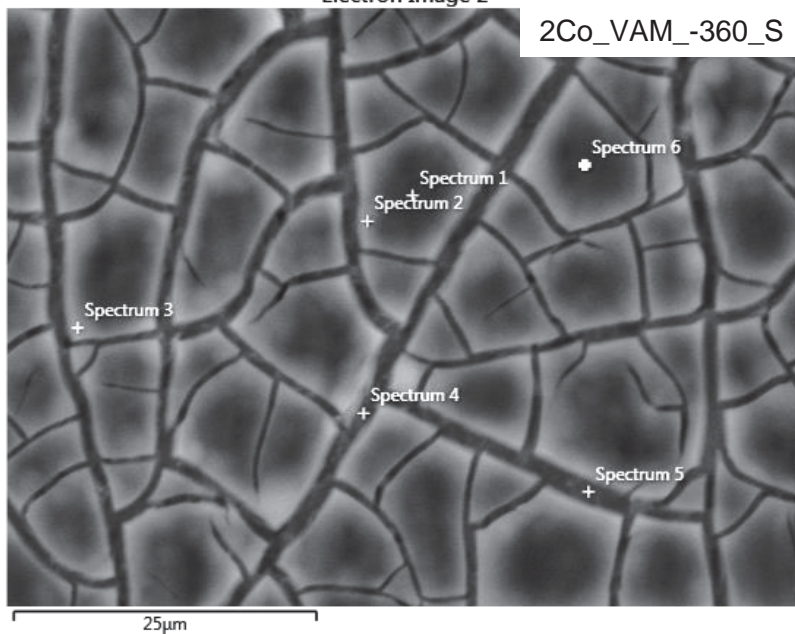
Στο **Διάγραμμα 8.19** απεικονίζονται τα φάσματα Raman [8-23] της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας στα εξής δυναμικά: α) 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2), β) 280 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 3), γ) 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4). Σύμφωνα με τα ευρήματα, σε όλα τα φάσματα ανιχνεύτηκαν κορυφές που αντιστοιχούν σε θειικά ιόντα που έχουν προσροφηθεί στη διαβρωμένη επιφάνεια, καθώς και οξείδια του κοβαλτίου. Στις διαβρωμένες επιφάνειες μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας στα δυναμικά 0 mV vs. Ag/AgCl, 600 mV vs. Ag/AgCl ανιχνευτήκαν οξείδια/υδροξείδια/όξυ-υδροξείδια του αλουμινίου. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman αλλά και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προκύπτει ότι η παθητικοποίηση που λαμβάνει χώρα στο στάδιο 2 (0 mV vs. Ag/AgCl) σχετίζεται με την προσρόφηση θειικών ιόντων καθώς και με το σχηματισμό προστατευτικού επιστρώματος στη μήτρα αλουμινίου στη δομή του οποίου συμμετέχει και το κοβάλτιο που έχει διαλυτοποιηθεί εντός της μήτρας. Όσον αφορά την παθητικοποίηση στο στάδιο 4 (600 mV vs. Ag/AgCl) αυτή οφείλεται στο σχηματισμό προστατευτικού επιστρώματος τόσο στη μήτρα αλουμινίου όσο και στην ενδομεταλλική ένωση.



Εικόνα 8.8: Διαβρωμένη επιφάνεια μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H_2SO_4 (θ.δ.): α) Al-2 %κ.β. Co σε δυναμικό 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2), β) Al-2 %κ.β. Co σε δυναμικό 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4), γ) Al-7 %κ.β. Co σε δυναμικό 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2), δ) Al-7 %κ.β. Co σε δυναμικό 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4).

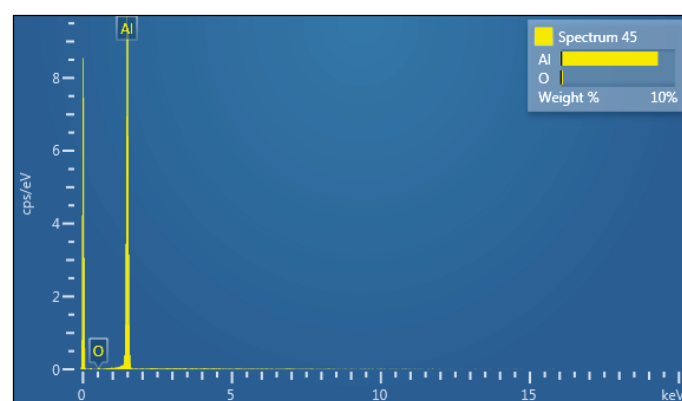
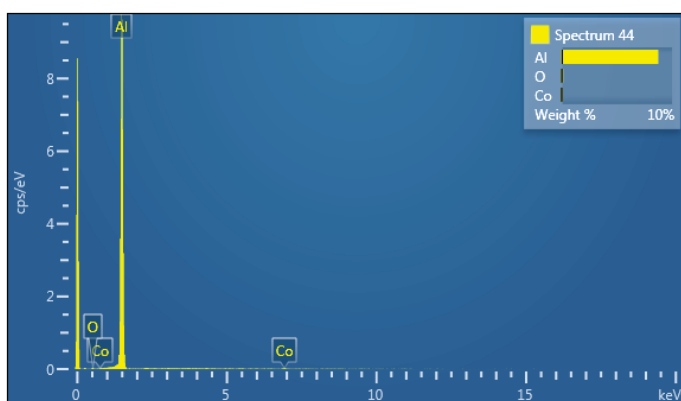
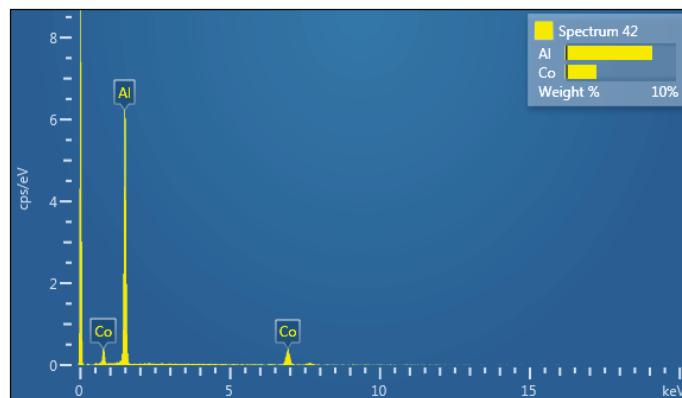
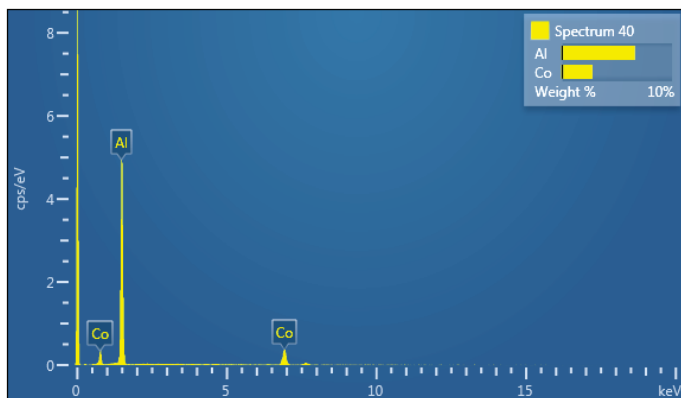
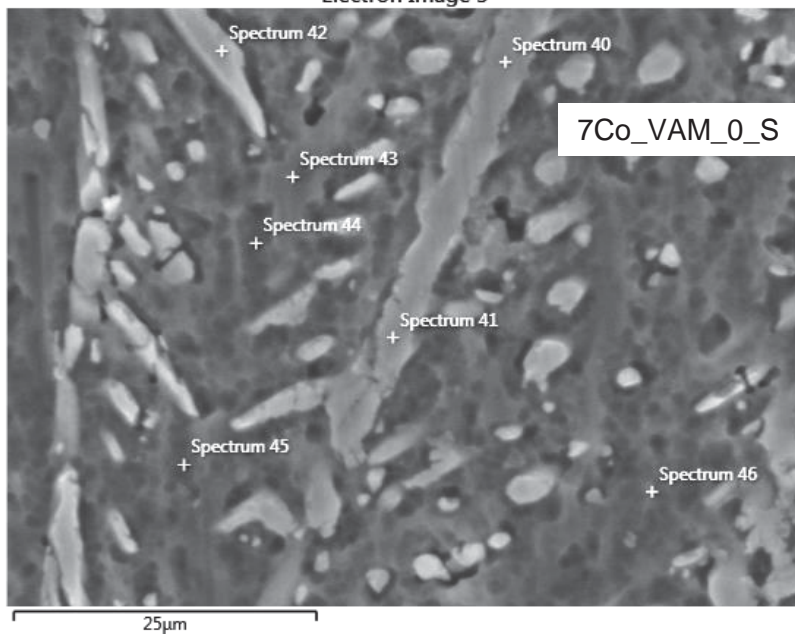
Electron Image 2

2Co_VAM_-360_S

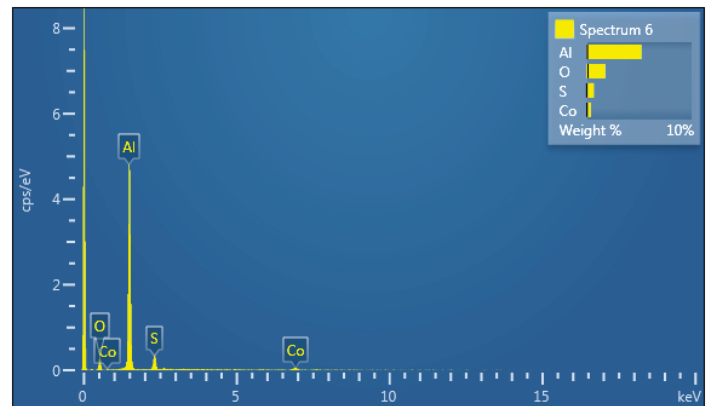
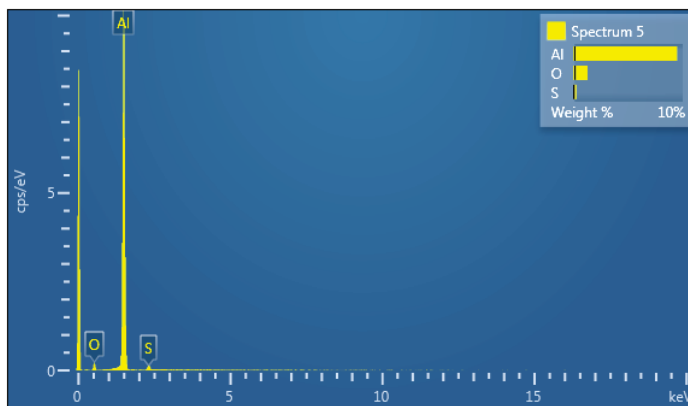
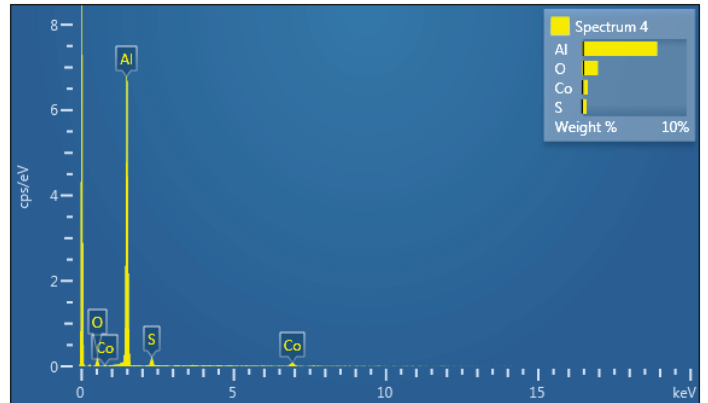
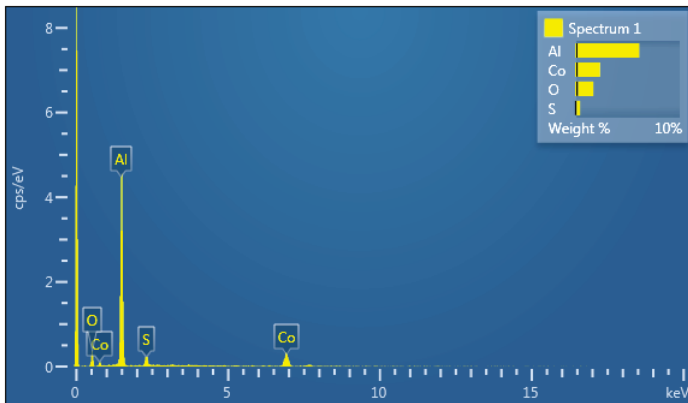
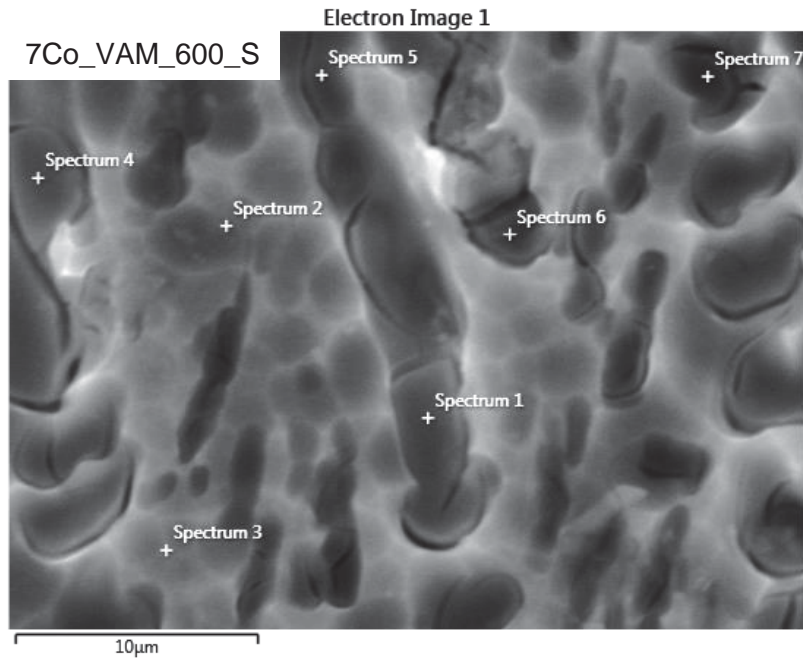


Εικόνα 8.9: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-2 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) σε δυναμικό -360 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 1).

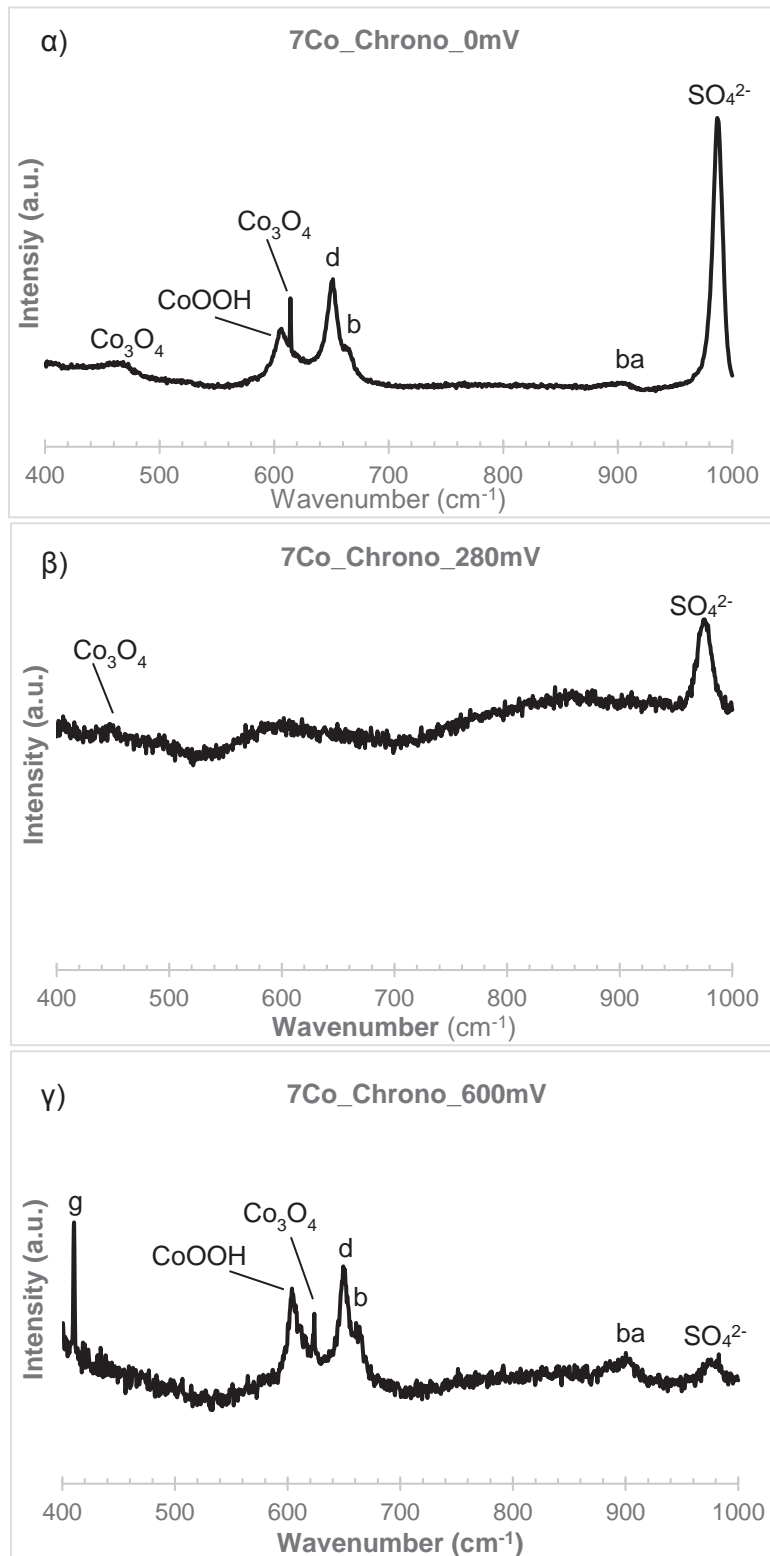
Electron Image 3



Εικόνα 8.10: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) σε δυναμικό 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2).



Εικόνα 8.11: Στοιχειακή ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας του κράματος Al-7 %κ.β. Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) σε δυναμικό 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4).



Διάγραμμα 8.19: Φασματοσκοπία Raman στη διαβρωμένη επιφάνεια του κράτους Al-7 %κ.β. Co μετά από μετρήσεις χρονοαμπερομετρίας σε υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ (θ.δ.) σε δυναμικά: α) 0 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 2), β) 280 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 3), γ) 600 mV vs. Ag/AgCl (στάδιο 4). (g: γιββσίτης (γ-Al(OH)₃), ba: μπαγιερίτης (α-Al(OH)₃), d: διάσπορος (α-AlOOH), bo: βαιμίτης (γ-AlOOH)).

8.6 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΕΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

- Στην αρχή του ανοδικού τμήματος της ορθής πόλωσης (στάδιο 1) παρατηρείται ένα ενεργό στάδιο διάβρωσης που οφείλεται στην επιλεκτική διάλυση του αλουμινίου.
- Καθώς τα θειικά ιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια του αλουμινίου μειώνεται ο ρυθμός διάλυσης του αλουμινίου, ενώ όταν η επιφάνεια του αλουμινίου έχει κορεστεί από τα θειικά ιόντα η διάλυσή του σταματά. Έτσι, τα θειικά ιόντα δρουν ως αναστολείς διάβρωσης στη φάση του αλουμινίου [1]. Όσον αφορά την ενδομεταλλική ένωση, το κοβάλτιο στην αρχή της ανοδικής πόλωσης σε περιβάλλον H₂SO₄ σχηματίζει Co(OH)₂ [24]. Όπως φάνηκε από τη μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικά που αντιστοιχούν στο πρώτο παθητικό στάδιο (στάδιο 2), η ενδομεταλλική ένωση δεν εμφανίζει σημάδια διάβρωσης. Σε αυτό το στάδιο παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο μειώνεται η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα κράματα Al-Co χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τα Al-2 %κ.β. Co, Al-5% κ.β. Co που εμφανίζουν ένα παθητικό στάδιο (στάδιο 2) και τα Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co που εμφανίζουν δυο παθητικά στάδια (στάδια 2, 4). Έτσι στα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co ο κύριος μηχανισμός είναι η παθητικοποίηση της μήτρας αλουμινίου, κατά το στάδιο 2. Στις υψηλότερες συστάσεις ο κύριος μηχανισμός στο πρώτο στάδιο παθητικοποίησης είναι η παθητικοποίηση της μήτρας αλουμινίου η οποία περιέχει αυξημένες ποσότητες κοβαλτίου το οποίο συμμετέχει στη δομή του οξειδίου και το σταθεροποιεί, όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για άλλα μεταβατικά μέταλλα που έχουν δημιουργήσει στερεό διάλυμα με το αλουμίνιο. [4-7].
- Κατά το στάδιο 3, στα κράματα Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co παρατηρείται ότι ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος αυξάνει. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι σε δυναμικό περίπου ίσο με 100 mV vs Ag/AgCl λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός του επιφανειακού επιστρώματος που δημιουργείται στο κοβάλτιο σε υδατικό διάλυμα H₂SO₄ από Co(OH)₂ σε Co₃O₄ [25]. Το δυναμικό αυτού του μετασχηματισμού είναι παρόμοιο με το δυναμικό στο οποίο ξεκινά το στάδιο 3. Η φάση του αλουμινίου δε φαίνεται να επηρεάζει το στάδιο 3 μιας και το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο αλλά και τα κράματα Al-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο δεν παρουσιάζουν το στάδιο 3, αλλά διατηρούν το στάδιο σταθεροποίησης της πυκνότητας ρεύματος μέχρι το τέλος της ορθής πόλωσης. Για τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η

έκταση της ενδομεταλλικής ένωσης είναι μικρότερη σε σχέση με τις μεγαλύτερες συστάσεις και άρα οι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της ενδομεταλλικής ένωσης δεν επηρεάζουν σημαντικά τη συμπεριφορά σε διάβρωση. Αυτή η θεώρηση ενισχύεται από την παρατήρηση του σταδίου 3 για τις μεγαλύτερες συστάσεις. Έτσι στα κράματα Al-10 %κ.β. Co, Al-15%κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος του σταδίου 3 είναι μεγαλύτερος από εκείνον που παρατηρείται στο Al-7 %κ.β. Co, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη έκταση της ενδομεταλλικής ένωσης. Έτσι, ο μετασχηματισμός $\text{Co}(\text{OH})_2$ σε Co_3O_4 έχει πιο έντονη επίδραση στη συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων Al-Co με υψηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο.

- Στη συνέχεια, για τις συστάσεις 7, 10, 15, 20 %κ.β. Co παρατηρείται ότι ακολουθεί ένα στάδιο (στάδιο 4) όπου η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, σε δυναμικό περίπου ίσο με 400 mV vs Ag/AgCl παρατηρείται μετασχηματισμός του Co_3O_4 σε $\text{Co}(\text{OH})_2$ ή CoO [25]. Σε αυτό περίπου το δυναμικό ξεκινά το στάδιο 4 και μπορεί να αποδοθεί στο μετασχηματισμό που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια της ενδομεταλλικής ένωσης. Η ανάλυση της διαβρωμένης επιφάνειας των κραμάτων Al-Co μετά από μέτρηση χρονοαμπερομετρίας σε δυναμικό που αντιστοιχεί στο στάδιο 4, έδειξε ότι τόσο η ενδομεταλλική ένωση όσο και η μήτρα είναι οξειδωμένες ενώ έχουν προσροφήσει θειικά ιόντα. Μια άλλη προσέγγιση για το δεύτερο παθητικό στάδιο που παρατηρείται στα κράματα Al-Co με υψηλή περιεκτικότητα κοβαλτίου είναι ότι είτε λαμβάνουν χώρα δυο ταυτόχρονες διεργασίες παθητικοποίησης, τόσο της μήτρας αλουμινίου όσο και της ενδομεταλλικής ένωσης είτε ο κύριος μηχανισμός παθητικοποίησης σχετίζεται με την παθητικοποίηση της ενδομεταλλικής ένωσης. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης στο δεύτερο παθητικό στάδιο είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του πρώτου παθητικού σταδίου. Η ψευδοπαθητικοποίηση του κοβαλτίου άλλωστε, όπως φάνηκε και από την καμπύλη πόλωσης, λαμβάνει χώρα σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. Mercier, M. Herinx, M. G. Barthes- Labrousse, Influence of 1,2-diaminoethene on the mechanism of aluminum corrosion in sulfuric acid solutions, *Corrosion Science*, 2010, 52, 3405-3412.
2. B. Schnyder, R. Kotz, Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid, *Journal of Electroanalytic Chemistry*, 1992, 339, 167-185.
3. J. A. Isasi, M. Metzger, Structure-dependent corrosion of high purity Al in HNO₃ and H₂SO₄, *Corrosion Science*, 1971, 11, 631-639.
4. J. O. M. Bockris, Y. Kang, The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997, 1, 17-35.
5. G. D. Davis, B. A. Shaw, B. J. Shaw, B. J. Rees, E. L. Principe, C. A. Pecile, Electrochemical behavior and surface chemistry of non-equilibrium Aluminum-Tantalum alloys: Solute-rich interphase model, *Surface Interphase Analysis*, 1995, 23, 609-617.
6. G. D. Davis, W. C. Moshier, G. G. Long, D. R. Black, Passive film structure of supersaturated Al-Mo alloys, *Journal of Electrochemical Society*, 1991, 138, 3194-3199.
7. B. A. Shaw, G. D. Davis, T. K. Fritz, B. J. Rees, W. C. Moshier, The influence of tungsten alloying addition on the passivation of aluminum, *Journal of Electrochemical Society*, 1991, 138, 3288-3298.
8. D. A. Knopf, B. P. Luo, U. K. Krieger, T. Koop, Thermodynamic dissociation constant of the bisulfate ion from Raman and ion interaction modeling studies of aqueous sulfuric acid at low temperatures, *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107, 4322-4332.
9. M. S. Hunter, P. Fowle, Naturally and thermally formed oxide films on aluminum, *Journal of Electrochemical Society*, 1956, 103, 482-485.
10. J. Tyczkowski, R. Kapica, J. Lojewska, Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 2007, 515, 6590-6595.
11. M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskman, G. L. Deo, I. E. Wachs, Combined Raman and IR study of MO_x-V₂O₅/Al₂O₃ (MO_x = MoO₃, WO₃, NiO, CoO) catalysts under dehydrated conditions, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 1996, 92, 3259-3265.
12. A. Lekatou, D. Zois, A. E. Karantzalis, D. Grimanelis, Electrochemical behaviour of cermet coatings with a bond coat on Al7075: Pseudopassivity, localized corrosion and

- galvanic effect considerations in a saline environment, *Corrosion Science*, 2010, 52, 2616-2635.
13. H. D. Ruan, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, 32, 745-750.
 14. Y. Chen, J. Hyldtoft, C. J. Jacobsen, O. F. Nielsen, NIR FT Raman spectroscopic studies of γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Spectrochimica Acta*, 1995, 51A, 2161-2169.
 15. C. Dyer, P. J. Hendra, W. Forsling, M. Ranheimer, Surface hydration of aqueous γ -Al₂O₃ studied by Fourier transform Raman and infrared spectroscopy- I Initial results, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1993, 49A, 691-705.
 16. G. Mariotto, E. Cazzanelli, G. Carturan, R. Di Maggio, P. Scardi, Raman and X-ray diffraction study of boehmite gels, *Journal of Solid State Chemistry*, 1990, 86, 263-274.
 17. A. B. Kiss, G. Keresztury, L. Farkas, Raman and IR spectra and structure of boehmite (γ -AlOOH). Evidence for the recently discarded D172h space group. *Spectrochimica Acta*, 1980, A36, 653-658.
 18. J. S. Gwag, Y. K. Sohn, Interfacial natures and controlling morphology of Co oxide nanocrystal structures by adding spectator Ni ions, *Bulletin of Korean Chemical Society*, 2012, 33, 505-510.
 19. C. W. Tang, C. B. Wang, S. H. Chien, Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS, *Thermochemica Acta*, 2008, 473, 68-73.
 20. D. Gallant, M. Pezolet, S. Simard, Inhibition of cobalt active dissolution by benzotriazole in slightly alkaline bicarbonate aqueous media, *Journal of Physical Chemistry*, 2006, B110, 6871-6880.
 21. V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, I. N. Vergilov, The Raman spectra of Co₃O₄, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1988, 21, 199-201.
 22. V. S. Rao, A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides, *Electrochimica Acta*, 2004, 49, 4533-4542.
 23. M. Palm, R. Krieg, Natural spray tests on Fe-Al and Fe-Al-X, *Corrosion Science*, 2012, 64, 74-81.
 24. H. Gohr, H. Kruger, Uber Anodisch gebildete oxidische deckschichten auf kobalt in wasseringer losung-II. Aktives Kobalt in saurer losung, *Electrochimica Acta*, 1966, 11, 835-847.
 25. A. M. Human, B. Roebuck, H. E. Exner, Electrochemical polarization and corrosion behaviour of cobalt and Co (W, C) alloys in 1 N Sulfuric acid, *Materials Science and Engineering*, 1998, A241, 202-210.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο

ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

9.1 ΑΠΩΛΕΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΡΥΘΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ

Το **Διάγραμμα 9.1** απεικονίζει τη γραφική παράσταση της απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20% κ.β. Co καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, τήξη τόξου και έλαση. Στο **Διάγραμμα 9.2** παρουσιάζονται οι ρυθμοί φθοράς για τα εξεταζόμενα κράματα Al-Co (2-20 %κ.β. Co), εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και ευρέως χρησιμοποιούμενα εμπορικά κράματα αλουμινίου (Al6060, A356, Al7075, Al7075-T6, Al2024-T3). Όπως παρατηρείται στο **Διάγραμμα 9.1**, η απώλεια μάζας αυξάνει με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες ερευνητικές προσπάθειες [1-5]. Καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνεται, αυξάνεται η επιφάνεια επαφής αναμεσα στα δυο αντιμαχόμενα σώματα, λόγω της παραμόρφωσης των εξογκωμάτων που έχουν δημιουργηθεί από την πλαστική παραμόρφωση της μήτρας. Επιπρόσθετα, με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης αυξάνεται και η διάδοση ρωγμών λόγω κόπωσης. Ένας επιπλέον παράγοντας που συντελεί στην αύξηση της απώλειας μάζας με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης είναι η μαλάκυνση της μήτρας λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται, αφού έχουν διανυθεί υψηλές αποστάσεις ολίσθησης [6-7]. Παρατηρώντας την απώλεια μάζας του εμπορικά καθαρού αλουμινίου, ανεξαρτήτως της μεθόδου παρασκευής, παρατηρείται ότι στα 200 m και πιο έντονα στα 400 m, παρατηρείται μείωση του ρυθμού απώλειας μάζας. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συσχετιστεί με το σχηματισμό οξειδίων του αλουμινίου στην επιφάνεια των κραμάτων που λόγω της υψηλής τους σκληρότητας μειώνουν την πλαστική παραμόρφωση. Όσον αφορά τα κράματα Al-Co, ιδίως εκείνα με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε κοβάλτιο, η βελτίωση της συμπεριφοράς σε φθορά έναντι των χαμηλότερων συστάσεων φαίνεται μετά τα 400 m και πιο έντονα μετά τα 600 m. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι κατά την έναρξη της ολίσθησης το αντιμαχόμενο σώμα βρίσκεται σε επαφή τόσο με τη μήτρα αλουμινίου όσο και με την ενδομεταλλική ένωση. Καθώς η ολίσθηση προχωρά, η σκληρή ενδομεταλλική ένωση φθείρεται πιο αργά σε σχέση με τη μαλακή μήτρα. Έτσι, στις υψηλότερες συστάσεις κοβαλτίου ($Co \geq 15$ %κ.β.), όπου η έκταση

της Al_3Co_2 είναι μεγάλη, μειώνονται οι εύκολοι οδοί πλαστικής παραμόρφωσης, γεγονός που οδηγεί σε χαμηλότερη απώλεια μάζας.

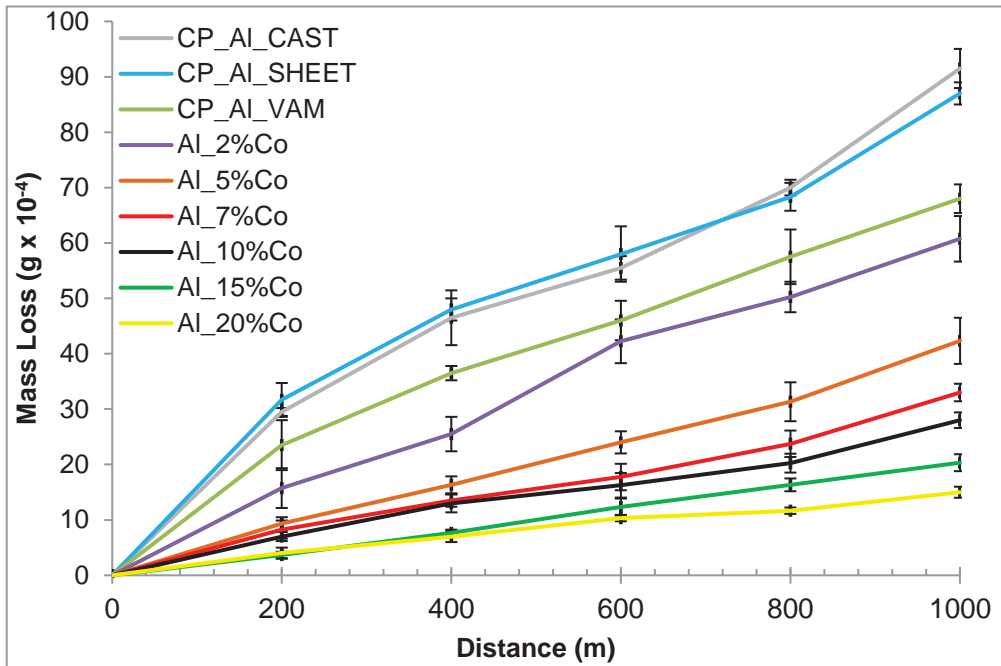
Σύμφωνα με το διάγραμμα απώλειας μάζας καθώς και τους ρυθμούς φθοράς, τα κράματα Al-Co εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη αντίσταση σε φθορά ολίσθησης σε σύγκριση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Αξιοσημείωτο είναι ότι τα κράματα Al-Co, ιδίως εκείνα με περιεκτικότητα 5 %κ.β. Co και άνω, εμφανίζουν χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς σε σχέση με τα εξεταζόμενα εμπορικά κράματα αλουμινίου (Al6060, A356, Al7075, Al7075-T6), με εξαίρεση το Al2024-T3. Παρατηρείται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο, οδηγεί σε βελτίωση της συμπεριφοράς σε φθορά ολίσθησης. Για τις χαμηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co ($Co \leq 15$ %κ.β.), αυτή η συμπεριφορά μπορεί να συσχετιστεί με την ευεργετική δράση της Al_3Co_2 , η οποία ισχυροποιεί τη μαλακή μήτρα αλουμινίου, καθυστερώντας έτσι τα φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης που είναι υπεύθυνα για την επιφανειακή υποβάθμιση. Η ενδομεταλλική ένωση μπορεί να παρεμποδίσει/ καθυστερήσει την πλαστική παραμόρφωση της μήτρας αλουμινίου στα κράματα Al-Co με χαμηλές περιεκτικότητες σε κοβάλτιο με τους εξής μηχανισμούς: α) μειώνοντας τη μεταφορά φορτίου στη μήτρα (αδρομερή σωματίδια της Al_3Co_2), β) δρώντας ως στοιχεία στήριξης της μήτρας παρά σε στοιχεία διαμοίρασης του φορτίου (λεπτότερα σωματίδια της Al_3Co_2), γ) μειώνοντας τη συνολική επιφάνεια επαφής μήτρας- αντιμαχόμενου σώματος, δ) παρέχοντας θερμική σταθερότητα στη μήτρα και άρα καθυστερώντας φαινόμενα που σχετίζονται με τη θερμική χαλάρωση [8-10]. Αξίζει να σημειωθεί ότι ένας ακόμη μηχανισμός που πιθανόν να συντελεί στην υψηλή αντίσταση σε φθορά των κραμάτων Al-Co είναι ο υπερκορεσμός της μήτρας Al με Co (ενίσχυση με σχηματισμό στερεού διαλύματος), ισχυροποιώντας έτσι περαιτέρω την αντίσταση σε πλαστική παραμόρφωση της μήτρας Al.

Οι παρατηρήσεις σχετικά με την ισχυροποιητική δράση της Al_3Co_2 αφορούν τις χαμηλότερες συστάσεις όπου η φάση του αλουμινίου έχει μεγαλύτερη έκταση από την ενδομεταλλική ένωση, επομένως υπάρχει δυνατότητα εκτεταμένης πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας. Στις υψηλότερες συστάσεις, στο κράμα Al-15 %κ.β. Co και κυρίως στο Al-20 %κ.β. Co, η ενδομεταλλική ένωση έχει ίση ή μεγαλύτερη έκταση σε σχέση με το αλουμίνιο και έτσι παρατηρείται μείωση των εύκολων οδών πλαστικής παραμόρφωσης. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι ενώ οι χαμηλότερες συστάσεις του κράματος Al-Co εμφανίζουν σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς σε φθορά σε σχέση με το μονολιθικό υλικό, για συστάσεις άνω του 7 %κ.β. Co, ο ρυθμός φθοράς δεν εμφανίζει σημαντική μείωση με την αύξηση της έκτασης της Al_3Co_2 . Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι στις υψηλότερες συστάσεις μειώνεται η διαθέσιμη μήτρα αλουμινίου που μπορεί να στηρίξει την ψαθυρή Al_3Co_2 και έτσι συσσωματώματα μήτρας αλουμινίου και θραυσμάτων ενδομεταλλικής ένωσης αποσπώνται κατά την ολίσθηση. Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με άλλες

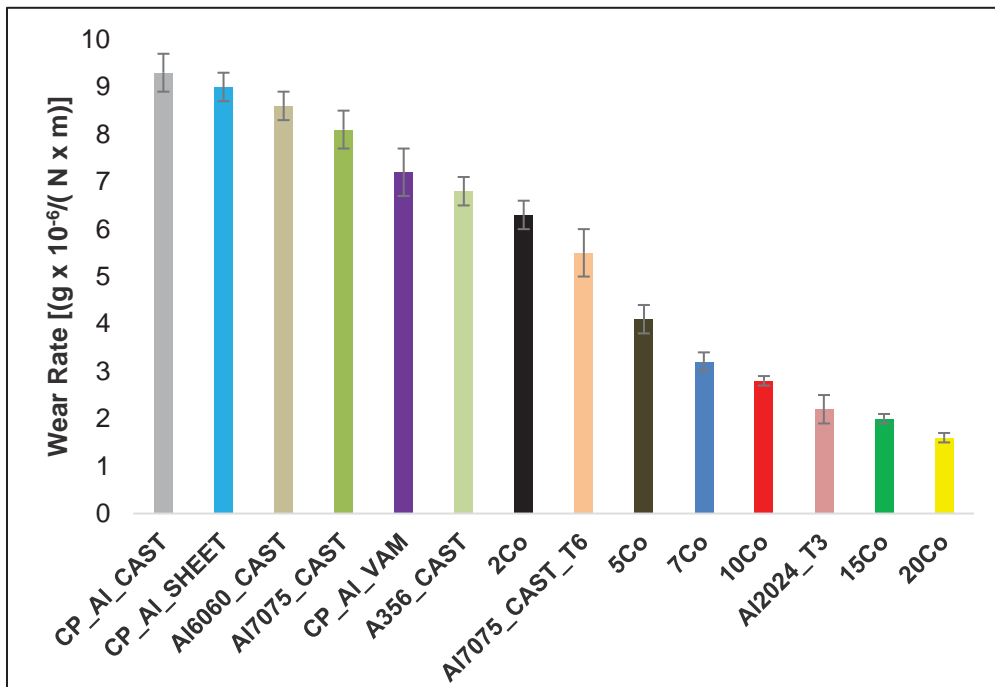
μελέτες που έχουν αναδείξει τον ευεργετικό ρόλο των ενδομεταλλικών ενώσεων σε κράματα και σύνθετα μήτρας αλουμινίου, όσον αφορά τη βελτίωση της αντίστασης σε φθορά [11-14].

Ένα άλλο ενδιαφέρον εύρημα είναι ότι το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με έλαση. Αντίθετα, το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει βελτιωμένη αντίσταση σε φθορά ολίσθησης σε σχέση με τις άλλες διαμορφώσεις, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο μειωμένο μέγεθος κόκκων που εμφανίζει. Η αυξημένη πυκνότητα ορίων κόκκων ανά μονάδα επιφανείας παρέχει έναν αυξημένο αριθμό εμποδίων στην κίνηση των διαταραχών και άρα στην πλαστική παραμόρφωση. Επιπρόσθετα, όσο περισσότερα είναι τα όρια κόκκων, τόσο περισσότερα εμπόδια υπάρχουν στη διάδοση των ρωγμών και έτσι η ανάπτυξη-διάδοση ρωγμών καθυστερεί ή αλλάζει συνέχεια η διεύθυνση προόδου (εκτροπή ρωγμών).

Κατά τη σύγκριση της αντίστασης σε φθορά του εμπορικά καθαρού αλουμινίου και των ευρέως χρησιμοποιούμενων κραμάτων αλουμινίου εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα. Όλα τα κράματα αλουμινίου που μελετήθηκαν, επέδειξαν χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση και έλαση. Σε αντίθεση, το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε χαμηλότερο ρυθμό φθοράς σε σχέση με τα κράματα Al6060, Al7075, ενώ εμφάνισε συγκρίσιμο ρυθμό φθοράς σε σχέση με το A356. Σε αντίθεση, το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε υψηλότερο ρυθμό φθοράς σε σχέση με τα κράματα αλουμινίου Al7075 και Al2024 που υπέστησαν θερμική κατεργασία. Η σχετικά υψηλή αντίσταση σε φθορά ολίσθησης του εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου σε σχέση με τα κράματα αλουμινίου, μπορεί να αποδοθεί στο μειωμένο μέγεθος κόκκων που εμφανίζει.



Διάγραμμα 9.1: Απώλεια μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα κράματα Al-2-20 %κ.β. Co καθώς και για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (CP_AI_CAST), έλαση (CP_AI_SHEET) και τήξη τόξου (CP_AI_VAM).



Διάγραμμα 9.2: Ρυθμοί φθοράς για: εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (CP_AI_CAST)- έλαση (CP_AI_SHEET)- τήξη τόξου (CP_AI_VAM), χυτό κράμα Al6060 (Al6060_CAST), χυτό κράμα Al7075 (Al7075_CAST), χυτό κράμα A356 (A356_CAST), χυτό κράμα Al7075 μετά από θερμική κατεργασία T6 (Al7075_CAST_T6), χυτό κράμα Al2024 (Al2024_T3) μετά από θερμική κατεργασία T3 καθώς και για τα κράματα Al-Co (2-20 %κ.β. Co) που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου.

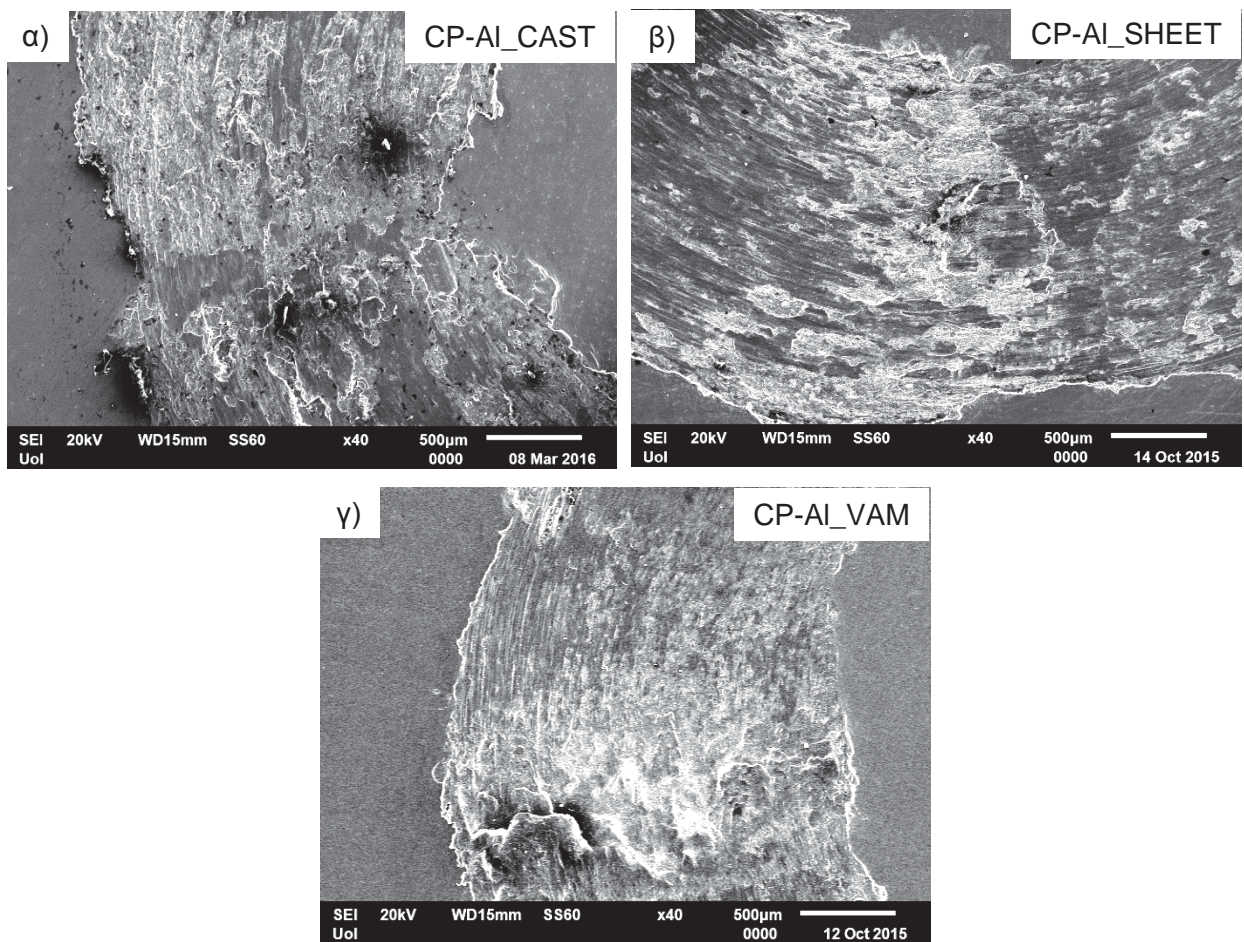
9.2 ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΙΧΝΩΝ ΦΘΟΡΑΣ

Στην **Εικόνα 9.1** απεικονίζονται πανοραμικά τα ίχνη φθοράς εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με: α) χύτευση, β) έλαση και γ) τήξη τόξου. Η μορφολογία των ιχνών φθοράς για το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο σε όλες τις μορφές του, εμφανίζει τη χαρακτηριστική μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων». Έτσι, η τροχιά φαίνεται να είναι πιο πλατιά στην περιοχή των «λόφων» και πιο στενή στην περιοχή των «κοιλιάδων». Αυτό καταδεικνύει ότι κατά τη διάρκεια της ολίσθησης έλαβε χώρα σημαντική μετακίνηση υλικού προς την περιοχή των «λόφων». Αυτή η μορφολογία έχει εξηγηθεί από τον Sarkar [15] σαν αποτέλεσμα έντονης πλαστικής παραμόρφωσης της μαλακής μήτρας μπροστά από το κινούμενο αντιμαχόμενο σώμα. Έτσι προκαλείται σημαντική ροή υλικού τόσο σε κάθετη όσο και σε παράλληλη διεύθυνση, σε σχέση με τη φορά της ολίσθησης. Σαν αποτέλεσμα δημιουργείται ένας «λόφος». Όταν η κίνηση του αντιμαχόμενου σώματος πάψει πλέον να προκαλεί μετακίνηση υλικού προς την περιοχή του «λόφου», η αντιμαχόμενη επιφάνεια το υπερπηδά και επαναλαμβάνει τον ίδιο «κύκλο» σε μια παρακείμενη περιοχή. Συνεπώς, μια νέα περιοχή «λόφων» σχηματίζεται. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η επαναλαμβανομένη μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων». Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει μικρότερη πλαστική παραμόρφωση σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό και ελατό υλικό, όπως φαίνεται και από: α) τα άκρα της τροχιάς που εμφανίζονται πιο ομαλά σε σχέση με τα αντίστοιχα του χυτού και ελατού υλικού, β) δεν εμφανίζει τόσο έντονα την κλασική μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων», γ) την πιο ομαλή επιφάνεια φθοράς, δ) λιγότερες περιοχές με «δαντελωτά» περιγράμματα. Αυτές οι παρατηρήσεις βρίσκονται σε συμφωνία με την απώλεια μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης και το ρυθμό φθοράς, όπου το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφανίζει τη μικρότερη απώλεια μάζας και το χαμηλότερο ρυθμό φθοράς σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό και ελατό υλικό.

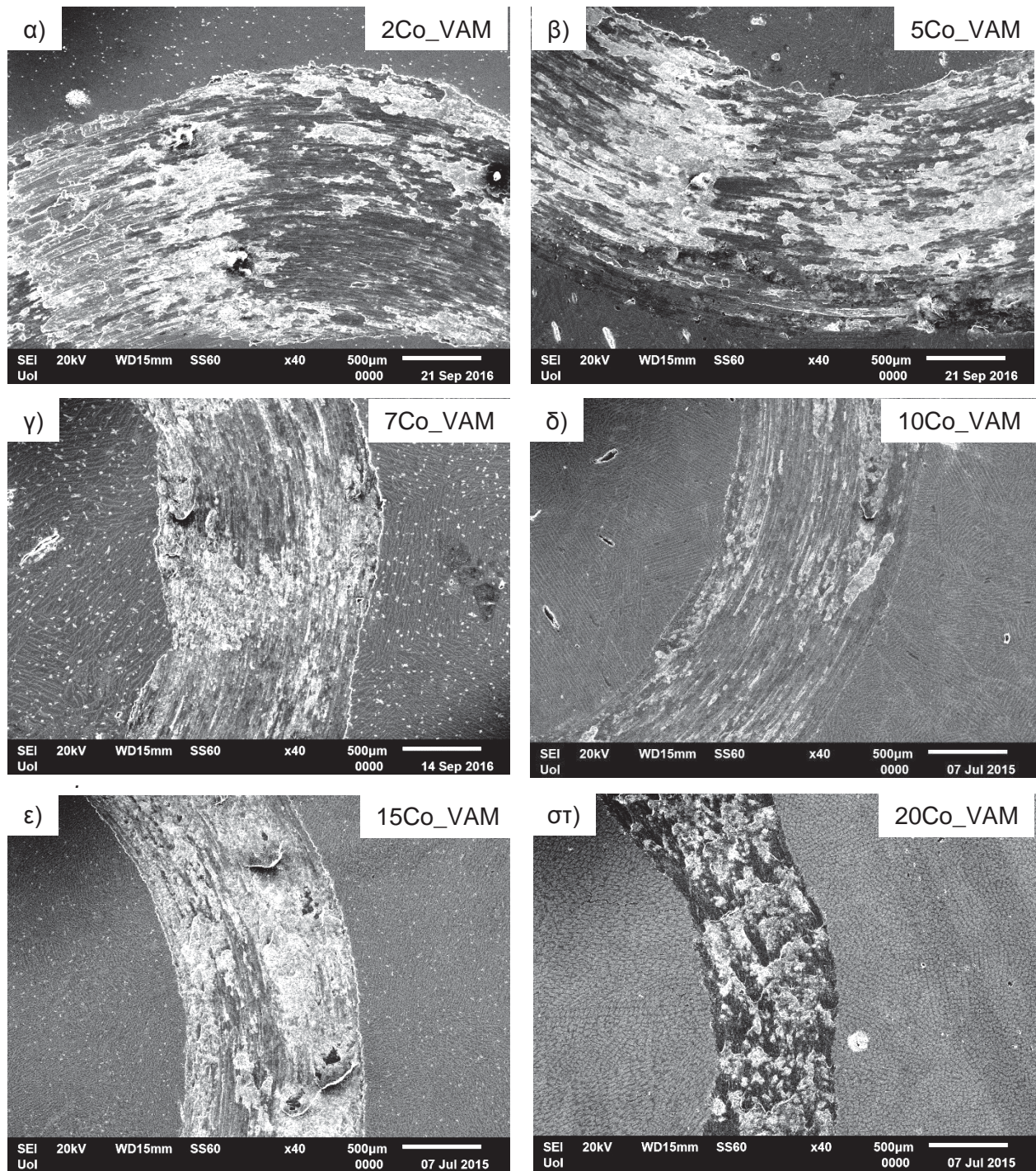
Στην **Εικόνα 9.2** απεικονίζονται πανοραμικά τα ίχνη φθοράς των κραμάτων: α) Al-2 %κ.β. Co, β) Al-5 %κ.β. Co, γ) Al-7 %κ.β. Co, δ) Al-10 %κ.β. Co, ε) Al-15 %κ.β. Co και στ) Al-20 %κ.β. Co αντίστοιχα. Στις χαμηλότερες συστάσεις (2, 5, 7 %κ.β. Co) παρατηρείται η χαρακτηριστική μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων» που παρατηρήθηκε και στο εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, κάτι που δεν παρατηρείται στις υψηλότερες συστάσεις. Στις χαμηλότερες συστάσεις όπου παρατηρείται η μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων», είναι φανερό ότι το κράμα Al-2 %κ.β. Co εμφανίζει πιο έντονα τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας σε σχέση με το Al-7 %κ.β. Co. Οι άνωθεν παρατηρήσεις ενισχύουν τον ισχυρισμό ότι η ενδομεταλλική ένωση περιορίζει τα φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας. Ένα άλλο ενδιαφέρον εύρημα είναι η επίδραση που έχει η αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο και αρά της έκτασης της Al_3Co_2 στο προφίλ του ίχνους φθοράς: Η αύξηση του ποσοστού Co οδηγεί σε μείωση της τραχύτητας

στα άκρα του ίχνους φθοράς. Περαιτέρω, η αύξηση της περιεκτικότητας των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο οδηγεί σε μείωση του πλάτους του ίχνους φθοράς, άλλη μια ένδειξη της ευεργετικής δράσης της Al_2O_3 στη βελτίωση της αντίστασης σε φθορά ολίσθησης των μελετούμενων κραμάτων. Παρόλα αυτά, η μορφολογία του ίχνους φθοράς για το Al-20 %κ.β. Co εμφανίζεται διαφορετική σε σχέση με τις άλλες συστάσεις ενώ εμφανίζεται έντονα το φαινόμενο του ανασηκωμένου υλικού. Αυτό είναι μια ένδειξη της περιορισμένης δυνατότητας πλαστικής παραμόρφωσης που εμφανίζει το κράμα, καθώς στη σύσταση αυτή η ενδομεταλλική ένωση έχει μεγαλύτερη έκταση σε σχέση με τη φάση του αλουμινίου. Έτσι το αντιμαχόμενο σώμα βρίσκεται κυρίως σε επαφή με την ενδομεταλλική ένωση η οποία λόγω της αυξημένης σκληρότητας και ψαθυρότητας που εμφανίζει, οδηγεί σε μετάβαση στον παρατηρούμενο μηχανισμό φθοράς από ήπιο όπως παρατηρείται στις χαμηλότερες συστάσεις σε έντονο.

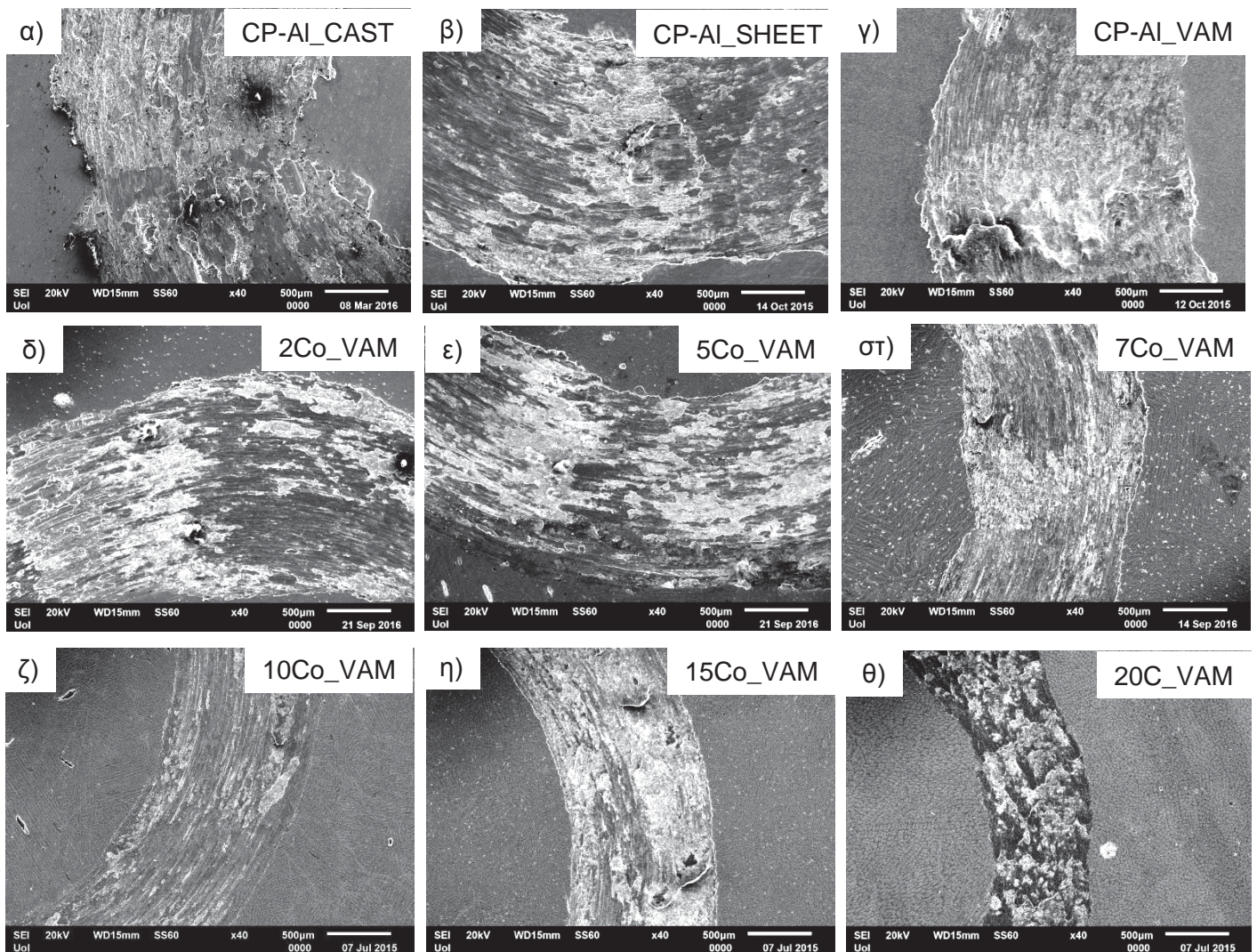
Στην **Εικόνα 9.3** παρατηρούνται συνολικά όλες οι πανοραμικές εικόνες των ιχνών φθοράς για το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και τα κράματα Al-Co που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου. Ακόμα και οι χαμηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co εμφανίζουν σημαντικά λιγότερες ενδείξεις πλαστικής παραμόρφωσης σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Έτσι, παρατηρείται μειωμένο ανάγλυφο της μορφολογίας «λόφων-κοιλάδων», πιο ομαλά άκρα του ίχνους φθοράς καθώς και μειούμενο πλάτος του ίχνους φθοράς. Αξιοσημείωτο είναι ότι το κράμα Al-20 %κ.β. Co εμφανίζει σχεδόν το ένα τρίτο του πλάτους του ίχνους φθοράς του εμπορικά καθαρού αλουμινίου.



Εικόνα 9.1: Πανοραμική εικόνα του ίχνους φθοράς εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με: α) χύτευση, β) έλαση και γ) τήξη τόξου.



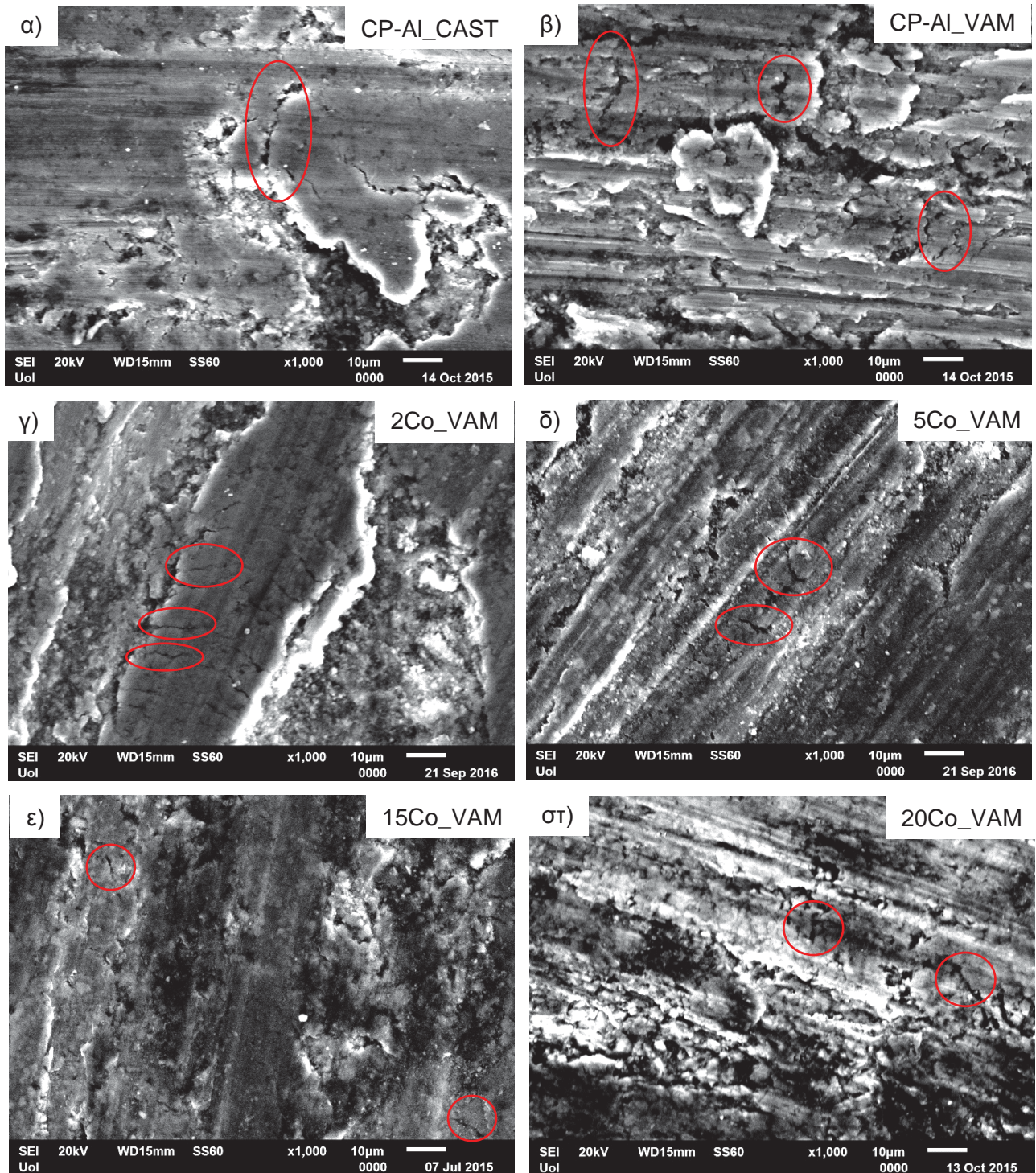
Εικόνα 9.2: Πανοραμική εικόνα του ίχνους φθοράς κραμάτων Al-Co που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου: α) Al-2 %κ.β. Co, β) Al-5 %κ.β. Co, γ) Al-7 %κ.β. Co, δ) Al-10 %κ.β. Co, ε) Al-15 %κ.β. Co και στ) Al-20 %κ.β. Co.



Εικόνα 9.3: Σύγκριση πανοραμικού ίχνους φθοράς για: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με έλαση, γ) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, δ) Al-2 %κ.β. Co, ε) Al-5 %κ.β. Co, στ) Al-7 %κ.β. Co, ζ) Al-10 %κ.β. Co, η) Al-15 %κ.β. Co, θ) Al-20 %κ.β. Co.

Στην **Εικόνα 9.4** απεικονίζεται το ίχνος φθοράς σε μεγαλύτερη μεγέθυνση για: α) χυτό εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ) Al-2 %κ.β. Co, δ) Al-5 %κ.β. Co, ε) Al-7 %κ.β. Co και στ) Al-20 %κ.β. Co αντίστοιχα. Παρατηρείται ο σχηματισμός ρωγμών σχεδόν κάθετα στη διεύθυνση ολίσθησης εντός των στρωμάτων οξειδίων, οι οποίες συνεισφέρουν σημαντικά στο μηχανισμό φθοράς, μιας και πολλαπλασιάζονται και συνενώνονται, οδηγώντας σταδιακά στην αποφλοίωση και στην απομάκρυνση υλικού από τη μήτρα [6][16-19]. Αυτές οι ρωγμές είναι δυνατόν να σχηματιστούν από την έντονη πλαστική παραμόρφωση ή/και από την αποκόλληση υλικού στη διεπιφάνεια ενδομεταλλικής ένωσης- μήτρας αλουμινίου οδηγώντας βαθμιαία στην απομάκρυνση υλικού. Μια άλλη πιθανή εξήγηση για το σχηματισμό των ρωγμών αυτών είναι ο τρόπος διεξαγωγής των πειραμάτων όπου η ολίσθηση διακοπτόταν ανά 200 m για να μετρηθεί η απώλεια μάζας του δοκιμίου. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να προκληθούν φαινόμενα θερμικής κόπωσης στο επιφανειακό επίστρωμα που αποτελείται κυρίως από οξειδία του αλουμινίου. Έτσι, λόγω της χαμηλής αντοχής σε θερμικό αιφνιδιασμό του σχηματισθέντος επιστρώματος αλούμινας, δημιουργούνται ρωγμές κατά την πρόοδο της ολίσθησης. Αξίζει να αναφερθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα αποκόλλησης στην διεπιφάνεια ενδομεταλλικής ένωσης/ μήτρας αλουμινίου, ενδεικτικό ισχυρής διεπιφάνειας ανάμεσά τους.

Στην **Εικόνα 9.4** φαίνεται ότι το μήκος των κάθετων ρωγμών είναι σημαντικά μεγαλύτερο για το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο (**Εικόνα 9.4α,β**) και τα κράματα Al-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο (**Εικόνα 9.4γ,δ**) σε σχέση με τα κράματα Al-Co υψηλής περιεκτικότητας σε κοβάλτιο (**Εικόνα 9.4ε,στ**). Η αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου και άρα της έκτασης της Al_3Co_2 δείχνει να οδηγεί σε επιβράδυνση του φαινομένου, ενδεικτικό της ευεργετικής δράσης της Al_3Co_2 στην καθυστέρηση των φαινομένων πλαστικής παραμόρφωσης και άρα και στη βελτίωση της αντίστασης σε φθορά των κραμάτων Al-Co. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5, στις περιοχές που είναι πλούσιες στην ενδομεταλλική ένωση παρατηρείται το φαινόμενο της εκτροπής των ρωγμών, σύμφωνα με το οποίο οι ρωγμές διαδίδονται γύρω από τις περιοχές που είναι πλούσιες σε Al_3Co_2 αυτές άρα έχουν να διανύσουν μια μεγαλύτερη απόσταση μέχρι να προκληθεί αστοχία της μήτρας.

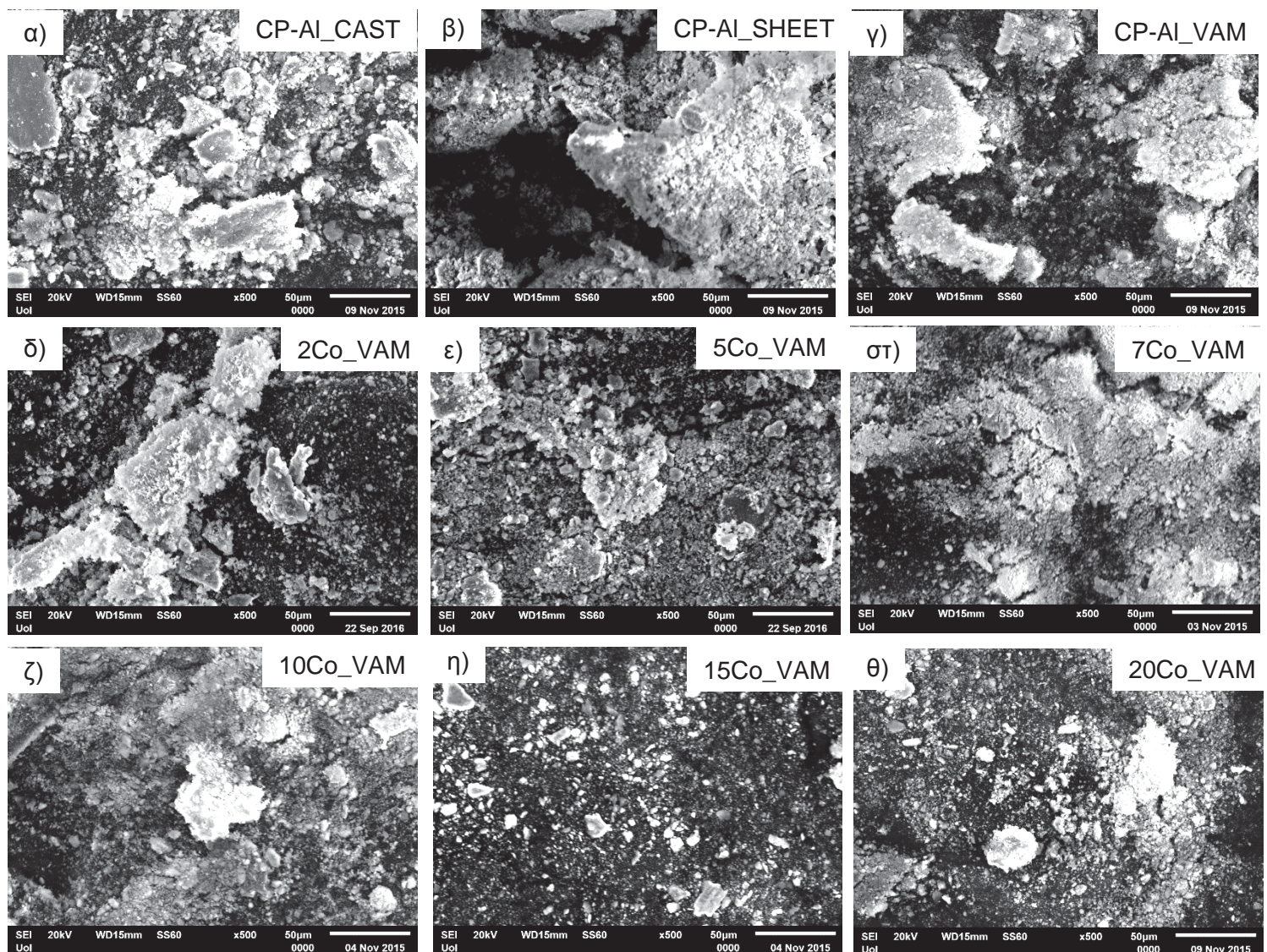


Εικόνα 9.4: Απεικόνιση του ίχνους φθοράς σε μεγαλύτερη ανάλυση για: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, γ) Al-2 %κ.β. Co, δ) Al-5 %κ.β. Co, ε) Al-15 %κ.β. Co, στ) Al-20 %κ.β. Co. (Οι κύκλοι απεικονίζουν τις ρωγμές που έχουν αναπτυχθεί κάθετα στη διεύθυνση ολίσθησης)

9.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΨΗΓΜΑΤΩΝ ΦΘΟΡΑΣ

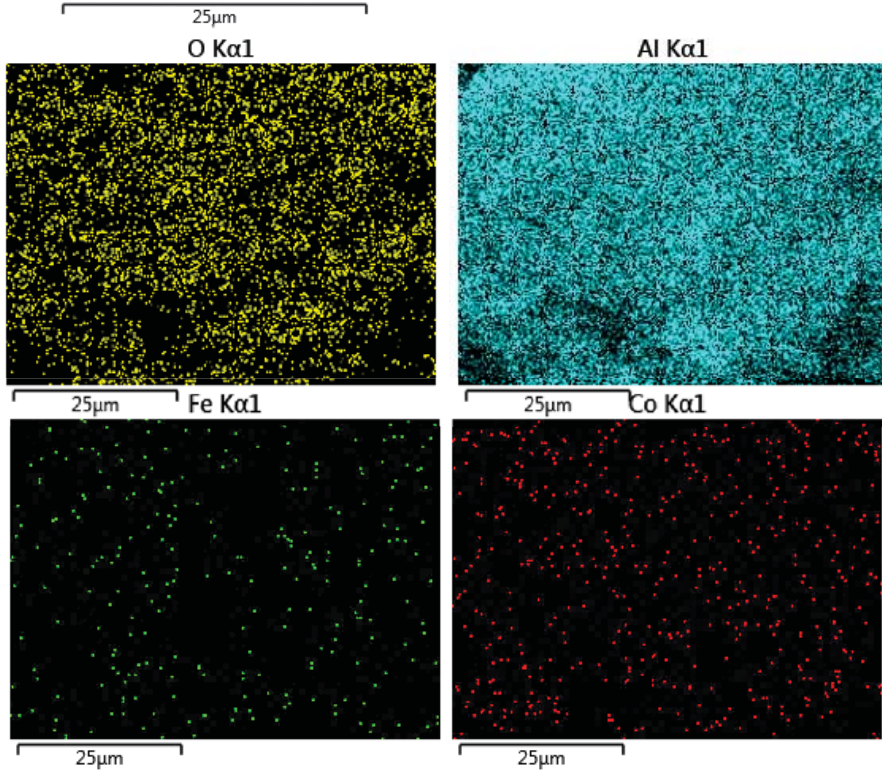
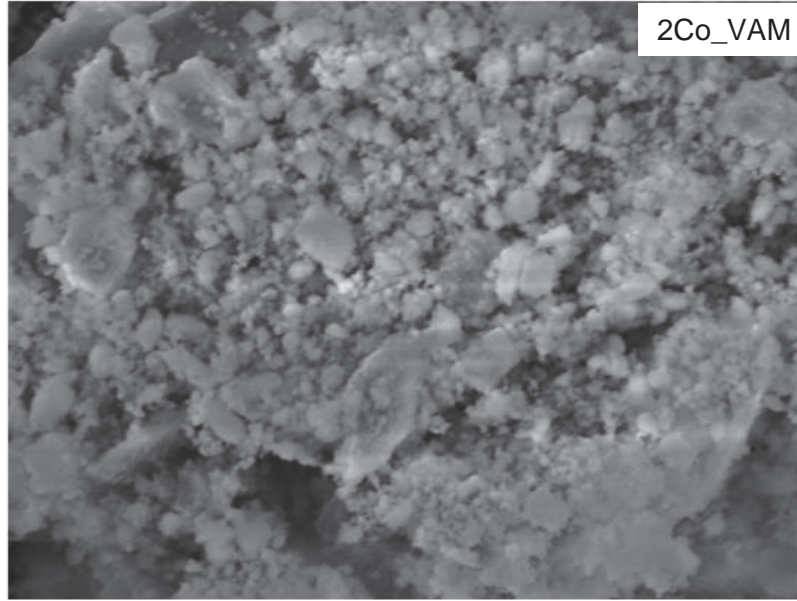
Στην **Εικόνα 9.5** απεικονίζονται τα ψήγματα που έχουν αποκολληθεί από τη φθαρμένη επιφάνεια των κραμάτων: α) εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με έλαση, γ) εμπορικά καθαρού αλουμινίου που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, δ) Al-2 %κ.β. Co, ε) Al-5 %κ.β. Co, στ) Al-7 %κ.β. Co, ζ) Al-10 %κ.β. Co, η) Al-15 %κ.β. Co και θ) Al-20% κ.β. Co αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι το μέγεθος των ψηγμάτων για τα κράματα Al-Co είναι μικρότερο σε σχέση με τα ψήγματα που προήλθαν από την επιφάνεια των κραμάτων του καθαρού αλουμινίου, τα όποια εμφανίζονται να είναι πιο πεπλατυσμένα και πιο ογκώδη. Επιπρόσθετα, η αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου οδήγησε σε μείωση του μεγέθους των ψηγμάτων. Αυτή η παρατηρούμενη εκλέπτυνση του μεγέθους των ψηγμάτων πιθανόν να οφείλεται στη λειαντική δράση της Al_2O_3 , η οποία κατακερματίζει/κονιορτοποιεί το αρχικό στρώμα οξειδίων, το οποίο αποτελεί τη βάση σχηματισμού των ψηγμάτων [20-21]. Ένας επιπλέον μηχανισμός που πιθανόν να συνεισφέρει στην κονιορτοποίηση των ψηγμάτων στα κράματα Al-Co με υψηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο, είναι η θραύση της σκληρής και ψαθυρής Al_2O_3 που προεξέχει κατά την ολίσθηση, καθώς η φάση του αλουμινίου έχει υποστεί επιλεκτική φθορά.

Στις **Εικόνες 9.6, 9.7, 9.8, 9.9** απεικονίζεται η στοιχειακή χαρτογράφηση των ψηγμάτων φθοράς για τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co και Al-20 %κ.β. Co αντίστοιχα. Τα ψήγματα εμφανίζονται να είναι εμπλουτισμένα με σίδηρο που προέρχεται από το αντιμαχόμενο σώμα, γεγονός που δείχνει ότι ο σίδηρος ενσωματώνεται στη φθαρμένη επιφάνεια του υλικού. Καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα των κραμάτων σε κοβάλτιο, αυξάνει και η ποσότητα σιδήρου που εντοπίζεται στα ψήγματα, ενδεικτικό της πιο έντονης φθοράς του αντιμαχόμενου σώματος μιας και αυτό έρχεται σε επαφή κυρίως με την Al_2O_3 . Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ψήγματα των κραμάτων Al-Co με σύσταση άνω του 7 %κ.β. Co, περιέχουν σημαντικές ποσότητες κοβαλτίου γεγονός που δείχνει ότι είναι πλούσια σε ενδομεταλλικές ενώσεις. Αυτό καταδεικνύει ότι το αντιμαχόμενο σώμα κατά την ολίσθηση έρχεται σε επαφή κυρίως με την ενδομεταλλική ένωση που προεξέχει η οποία οδηγείται σε θραύση λόγω της ψαθυρότητάς της. Σύμφωνα με τη στοιχειακή ανάλυση των ψηγμάτων, εντοπίστηκαν σημαντικές ποσότητες οξυγόνου, ενδεικτικό τη έντονης οξειδωσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται από την τριβή κατά την ολίσθηση.

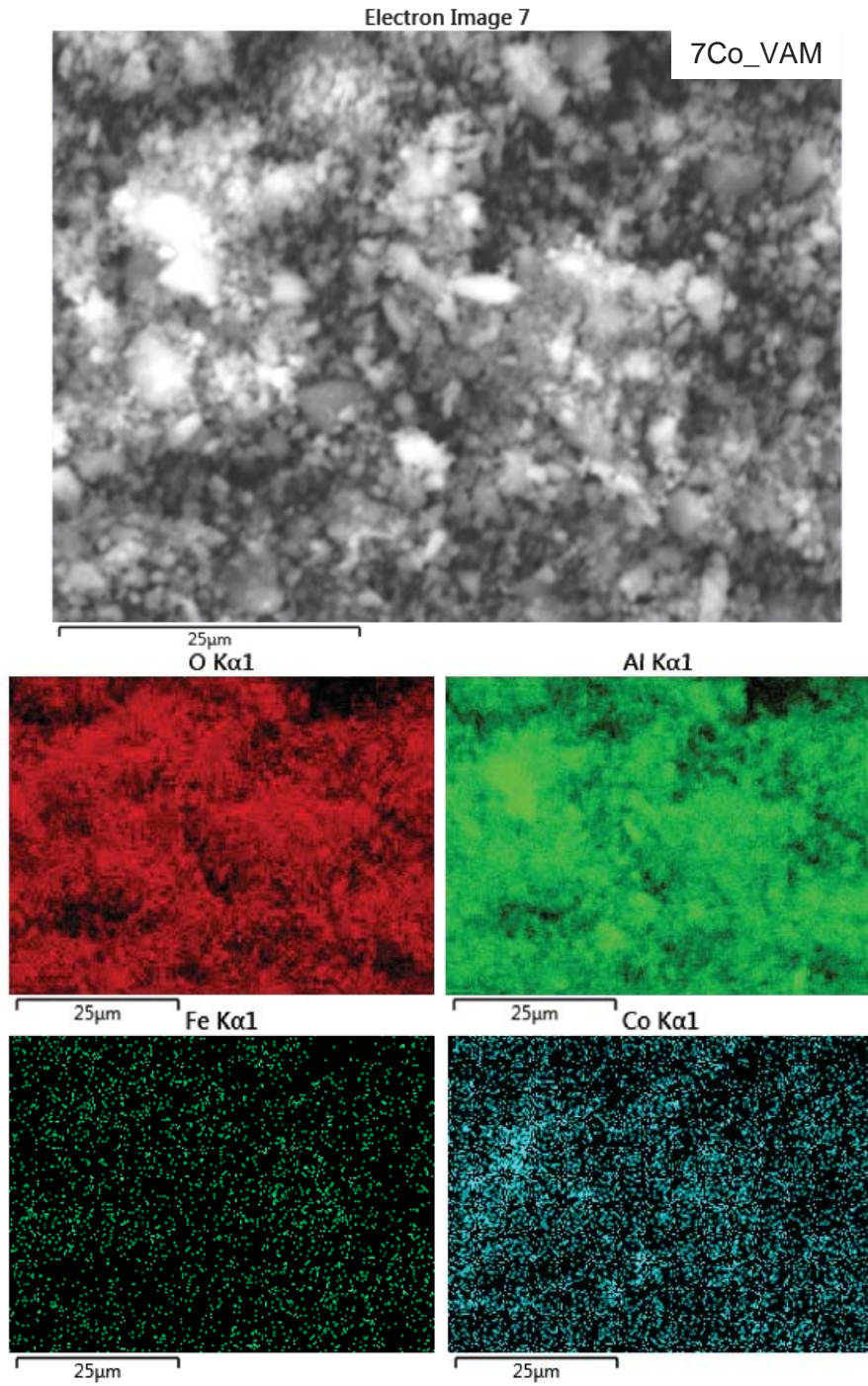


Εικόνα 9.5: Απεικόνιση των ψηγμάτων που αποκολλήθηκαν από την επιφάνεια των εξεταζόμενων κραμάτων κατά τη φθορά ολίσθησης: α) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, β) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με έλαση, γ) εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου, δ) Al-2 %κ.β. Co, ε) Al-5 %κ.β. Co, στ) Al-7 %κ.β. Co, ζ) Al-10 %κ.β. Co, η) Al-15 %κ.β. Co, θ) Al-20 %κ.β. Co.

Electron Image 3

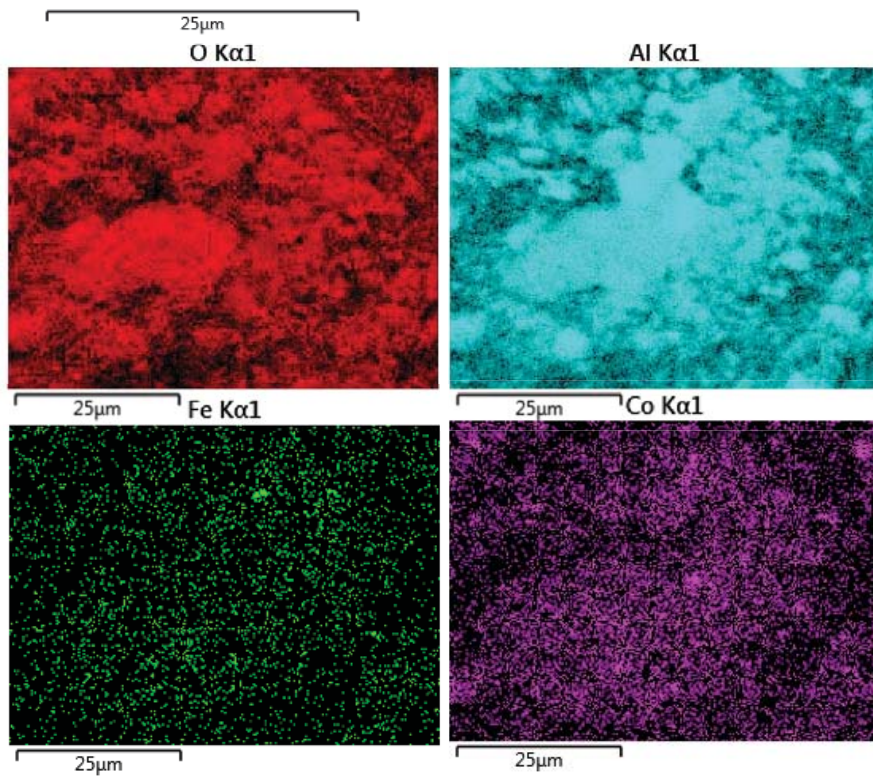
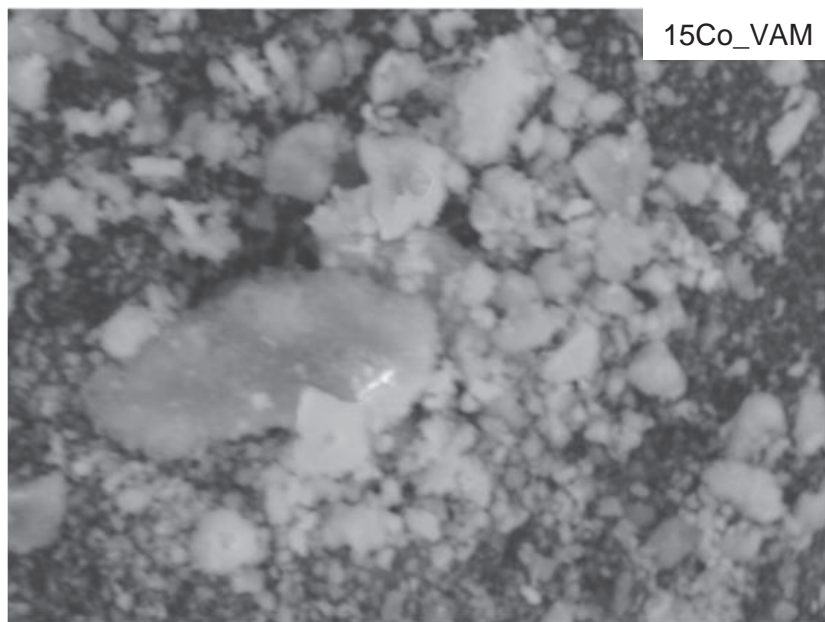


Εικόνα 9.6: Στοιχειακή χαρτογράφηση των ψηγμάτων φθοράς του κράματος Al-2 %κ.β. Co.

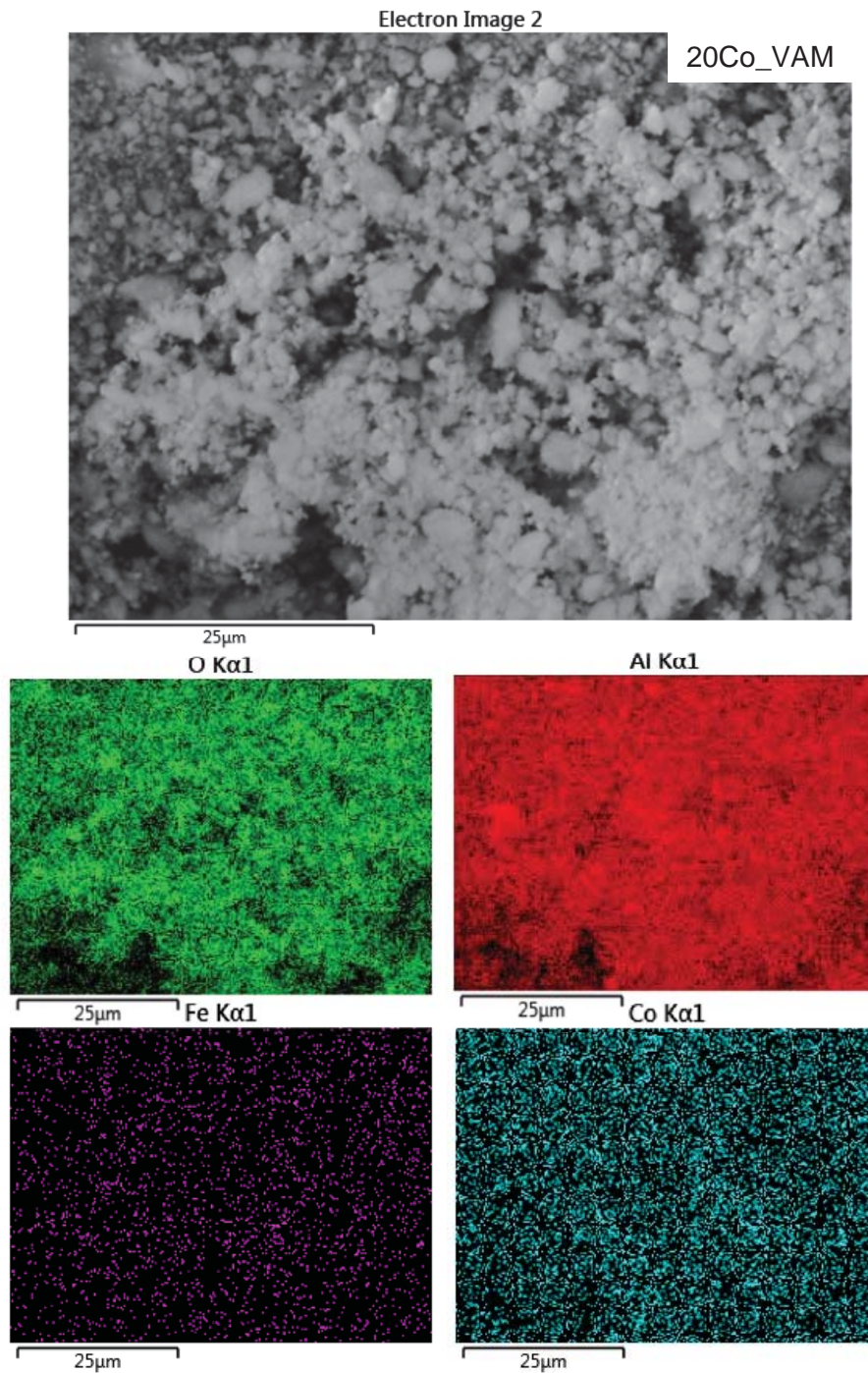


Εικόνα 9.7: Στοιχειακή χαρτογράφηση των ψηγμάτων φθοράς του κράματος Al-7 %κ.β. Co.

Electron Image 6



Εικόνα 9.8: Στοιχειακή χαρτογράφηση των ψηγμάτων φθοράς του κράματος Al-15 %κ.β. Co.



Εικόνα 9.9: Στοιχειακή χαρτογράφηση των ψηγμάτων φθοράς του κράματος Al-20 %κ.β. Co.

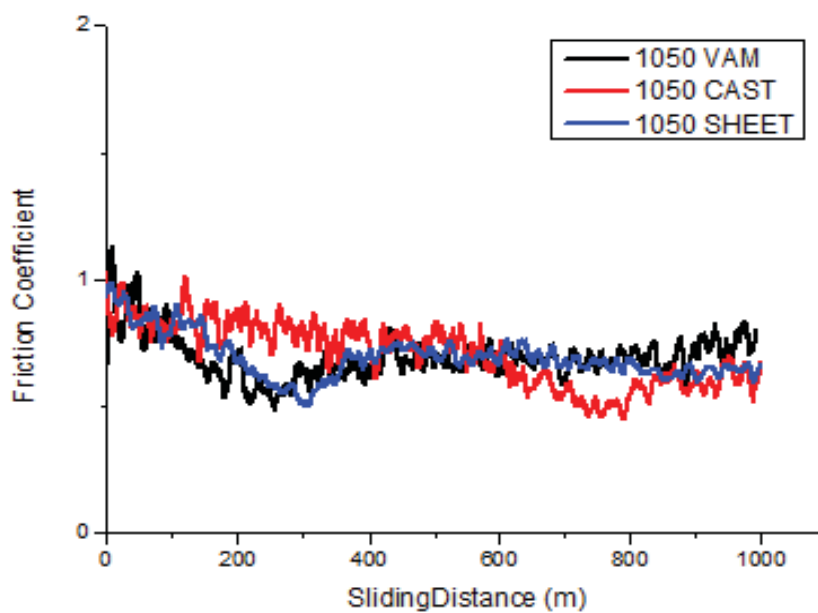
9.4 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΡΙΒΗΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΑΣΗΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ

Στο **Διάγραμμα 9.3** απεικονίζεται η μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση, έλαση και τήξη τόξου. Παρατηρούνται έντονες διακυμάνσεις του συντελεστή τριβής γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην έντονη διαμόρφωση του ίχνους φθοράς. Ο συντελεστής τριβής για όλες τις μορφές του εμπορικά καθαρού αλουμινίου κυμαίνεται σε παρόμοιες τιμές, γεγονός αναμενόμενο μιας και το υλικό είναι σημαντικά λιγότερο σκληρό σε σχέση με το χαλύβδινο αντιμαχόμενο σώμα.

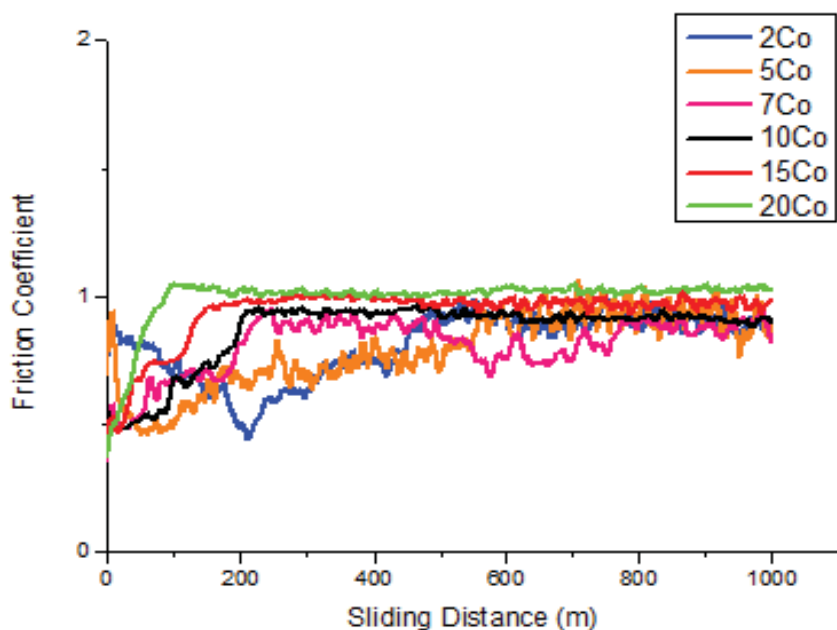
Στο **Διάγραμμα 9.4** απεικονίζεται ο συντελεστής τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα κράματα Al-Co. Όσον αφορά τα κράματα Al-2 % κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις του συντελεστή τριβής όπως και στο εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, ενδεικτικό έντονης διαμόρφωσης των ιχνών φθοράς. Αντίθετα οι υψηλότερες συστάσεις εμφανίζουν διαφορετική μορφή. Έτσι, αρχικά παρατηρείται αύξηση των τιμών του συντελεστή τριβής, ενώ στη συνέχεια μετά το πέρας των 200 m, ο συντελεστής τριβής σταθεροποιείται. Η απότομη αύξηση του συντελεστή τριβής αρχικά μπορεί να εξηγηθεί σαν μια μεταβατική περιοχή προκειμένου να αποκατασταθεί μια σταθερή επαφή μεταξύ των δυο αντιμαχόμενων επιφανειών. Έτσι η αρχική απότομη αύξηση του συντελεστή τριβής για τις υψηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co μπορεί να εξηγηθεί από τις υψηλές τοπικές τάσεις επαφής Hertz που αναπτύσσονται ανάμεσα στις προεξοχές της επιφάνειας των δειγμάτων και το αντιμαχόμενο σώμα χάλυβα. Κατά την εξέλιξη της ολίσθησης, η πραγματική επιφάνεια επαφής αυξάνεται και σαν αποτέλεσμα η δύναμη επαφής ανάμεσα στα δυο αντιμαχόμενα σώματα μειώνεται [22-23]. Η σταθεροποίηση που παρατηρείται στη συνέχεια μπορεί να αποδοθεί στη σταθεροποίηση της επιφάνειας επαφής. Μια άλλη πιθανή εξήγηση για τη σταθεροποίηση του συντελεστή τριβής είναι ο σχηματισμός ενός μηχανικώς αναμεμιγμένου επιστρώματος το οποίο δρα ως λιπαντικό, προστατεύοντας έτσι την επιφάνεια και καθυστερώντας την επιπλέον φθορά. Η λιπαντική δράση του επιστρώματος ωφελείται στην παρουσία σιδήρου (ο σίδηρος προέρχεται από το αντιμαχόμενο σώμα) και κοβαλτίου (από το κοβάλτιο που έχει διαλυθεί στη μήτρα αλουμινίου) [24-25].

Συγκρίνοντας τους συντελεστές τριβής για όλα τα μελετηθέντα υλικά (**Διάγραμμα 9.5**), παρατηρείται ότι τα κράματα Al-Co έχουν υψηλότερο συντελεστή τριβής σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, ενώ και η αύξηση της σύστασης του κράματος Al-Co σε κοβάλτιο οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση του συντελεστή τριβής. Μια πιθανή ερμηνεία είναι ότι καθώς αυξάνει η έκταση της σκληρής Al_3Co_2 , η κίνηση του αντιμαχόμενου σώματος γίνεται με μεγαλύτερη δυσκολία, οδηγώντας έτσι σε αύξηση του συντελεστή τριβής. Ειδικότερα, όσον

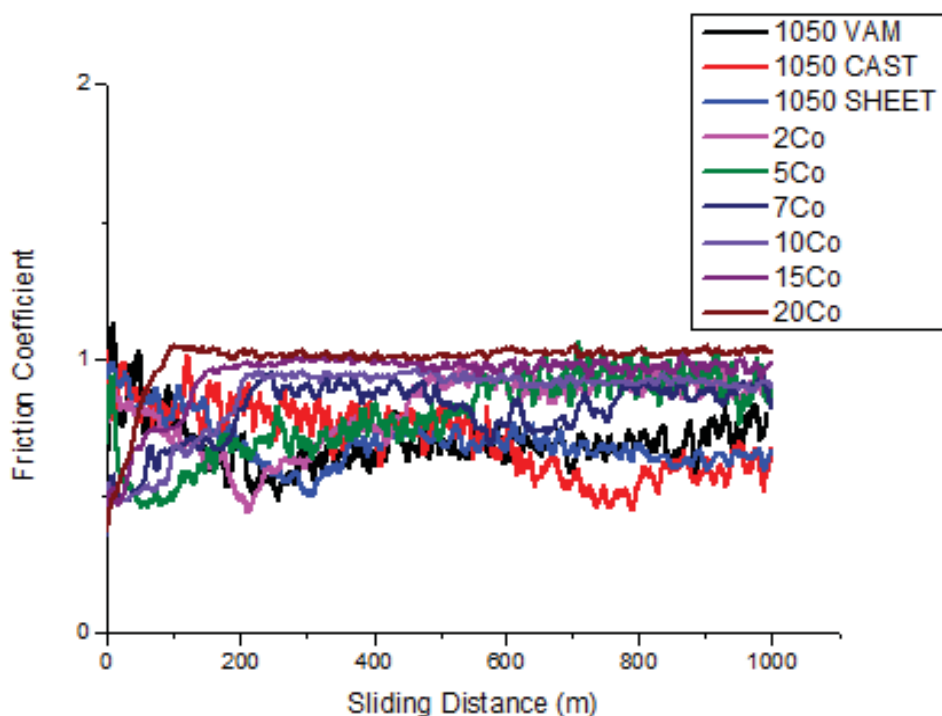
αφορά τις χαμηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co, όσο αυξάνει η σύσταση των κραμάτων σε κοβάλτιο αυξάνεται ο συντελεστής τριβής από την αύξησή του αριθμού των λεπτών σωματιδίων της Al_9Co_2 που προεξέχουν [26]. Σύμφωνα με το **Διαγραμμα 9.4**, όσο αυξάνει η περιεκτικότητα των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο, τόσο μειώνεται η απόσταση ολίσθησης που απαιτείται για τη σταθεροποίηση του συντελεστή τριβής. Αυτό υποδεικνύει τη δράση πιο αποτελεσματικών διεργασιών προστασίας έναντι φθοράς, όπως πιο γρήγορο και εκτεταμένο σχηματισμό λιπαντικών οξειδίων. Πράγματι, με την αύξησή της έκτασης της Al_9Co_2 , αυξάνεται ο αποσπώμενος σίδηρος από το αντιμαχόμενο σώμα. Επιπρόσθετα, στις υψηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co, η μήτρα περιέχει υψηλότερες ποσότητες διαλυμένου κοβαλτίου επομένως και τα επιφανειακά οξείδια που σχηματίζονται περιέχουν περισσότερο κοβάλτιο. Τα οξείδια σιδήρου όπως και τα οξείδια κοβαλτίου έχουν λιπαντική δράση [24-25].



Διάγραμμα 9.3: Μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), έλαση (SHEET), τήξη τόξου (VAM)



Διάγραμμα 9.4: Μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα κράματα Al-Co (2-20 %κ.β. Co) που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου.



Διάγραμμα 9.5: Μεταβολή του συντελεστή τριβής συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με χύτευση (CAST), έλαση (SHEET), τήξη τόξου (VAM) καθώς και για τα κράματα Al-Co (2-20 %κ.β. Co).

9.5 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΦΘΟΡΑΣ ΓΙΑ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΕΟΥ

Με βάση τις παρατηρήσεις που έγιναν προηγουμένως, ένας πιθανός μηχανισμός φθοράς για τα κράματα Al-Co που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου είναι ο εξής: Η φθορά του αλουμινίου ξεκίνησε στη διεπιφάνεια Al/Al₃Co₂ λόγω της υψηλής επιφανειακής ενέργειας και της υψηλής ενέργειας παραμόρφωσης. Κατά το ξεκίνημα της ολίσθησης, η όγκιμη μήτρα αλουμινίου υπέστη έντονη πλαστική παραμόρφωση. Καθώς η ολίσθηση συνεχιζόταν, η σημαντική ροή υλικού οδήγησε στο σχηματισμό της μορφολογίας «λόφων-κοιλιάδων» που ήταν πολύ πιο έντονη στις χαμηλότερες συστάσεις λόγω της πιο μεγάλης έκτασης της μήτρας αλουμινίου. Στις συστάσεις 2-10 %κ.β. Co, τα σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης περιόρισαν τη ροή υλικού της μήτρας οδηγώντας έτσι σε πιο ομαλή επιφάνεια φθοράς. Στις υψηλότερες περιεκτικότητες κοβαλτίου (15, 20 %κ.β. Co), η φθορά περιορίστηκε λόγω της μικρής επιφάνειας των επιλεκτικών οδών φθοράς (φάση Al).

Η θερμότητα λόγω τριβής που αναπτύχθηκε κατά την ολίσθηση, οδήγησε στο σχηματισμό ενός επιφανειακού επιστρώματος οξειδίων του αλουμινίου εμπλουτισμένο με κοβάλτιο και σίδηρο. Οι δυνάμεις τριβής, η ψαθυρότητα του επιστρώματος της αλούμινας και η θερμική κόπωση (λόγω της παύσης του πειράματος κάθε 200 m για να μετρηθεί η απώλεια μάζας) οδήγησαν στο σχηματισμό ρωγμών στο επίστρωμα οξειδίου. Οι ρωγμές συνήθως ξεκινούν στις διεπιφάνειες επειδή εκεί το επίστρωμα οξειδίου είναι πιο λεπτό και λιγότερο συνεκτικό ενώ επιπρόσθετα οι διεπιφάνειες είναι πιο ευαίσθητες στην έναρξη ρωγμών λόγω της συγκέντρωσης διαταραχών εξαιτίας των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής των δυο διαφορετικών φάσεων [27]. Καθώς το αντιμαχόμενο σώμα συνάντησε μια επιφανειακή ρωγμή, προκάλεσε το ανασήκωμα του υλικού μπροστά από αυτή. Παρόλα αυτά, πλήρης αποφλοίωση του ανασηκωμένου υλικού δεν παρατηρήθηκε, πιθανώς λόγω της υψηλής σκληρότητας των σωματιδίων της ενδομεταλλικής ένωσης και της μεταφοράς φορτίου από τη μήτρα στα παρακείμενα σωματίδια ενδομεταλλικής ένωσης. Το ανασήκωμα υλικού είναι πιθανό να οδηγήσει σε παρεμπόδιση και καθυστέρηση της κίνησης του αντιμαχόμενου σώματος.

Το ανασηκωμένο υλικό περιλαμβάνει σωματίδια της Al₃Co₂ που προεξέχουν, τα οποία μαζί με τη δημιουργηθείσα αλούμινα απόξεσαν το αντιμαχόμενο σώμα. Η απόξεση ήταν έντονη λόγω της αντίστασης που αντιμετώπισε το αντιμαχόμενο σώμα καθώς προσπάθησε να υπερπηδήσει το ανασηκωμένο υλικό. Έτσι, ποσότητες σιδήρου από το αντιμαχόμενο σώμα ενσωματώθηκαν στην επιφάνεια του ανασηκωμένου υλικού. Εκεί έλαβε χώρα μηχανική ανάμιξη που πιθανόν να συνοδεύτηκε από πυροσυσσωμάτωση λόγω των υψηλών

θερμοκρασιών που αναπτύχθηκαν κατά την τριβή στα σημεία επαφής ανάμεσα στις δυο επιφάνειες ολίσθησης. Όσον αφορά τις ρωγμές που σχηματίστηκαν στην οξειδωμένη επιφάνεια της μήτρας αλουμινίου, η αποφλοίωση που λαμβάνει χώρα θα οδηγήσει στο σχηματισμό κρατήρων. Η αποφλοίωση παρατηρήθηκε σπανιότερα στα κράματα Al-Co με χαμηλότερες συστάσεις λόγω της καλύτερης κατανομής της Al_2O_3 στη μήτρα αλουμινίου. Η καλή κατανομή της ενδομεταλλικής ένωσης οδήγησε στην καθυστέρηση της διάδοσης ρωγμών στο οξειδωμένο αλουμίνιο. Η απόξεση οδήγησε στο σχηματισμό αυλακώσεων παράλληλα στη διεύθυνση ολίσθησης. Η απόξεση προκλήθηκε κυρίως από τα θραύσματα που δημιουργήθηκαν από την τριβή στα σημεία επαφής αναμεσα στους «λόφους» ή το ανασηκωμένο υλικό και το αντιμαχόμενο σώμα ή τα θραύσματα.

Στις χαμηλότερες συστάσεις των κραμάτων Al-Co, η φάση Al_2O_3 έχει θετική επίδραση στην αντίσταση σε φθορά, λόγω της ενισχυτικής της δράσης που καθυστερεί τα φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας. Στις υψηλές συστάσεις των κραμάτων Al-Co, η υψηλή αντίσταση σε φθορά αποδίδεται στην υψηλή σκληρότητα της Al_2O_3 , στη μικρή έκταση της επιφάνειας (Al) που θα υποστεί επιλεκτική πλαστική παραμόρφωση και στον υπερκορεσμό της μήτρας αλουμινίου με κοβάλτιο. Οι κύριες μορφές φθοράς που εντοπίζονται είναι: α) φθορά οξειδωσης, β) φθορά προσκόλλησης, γ) φθορά απόξεσης.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. L. J. Yang, The effect of nominal specimen contact area on the wear coefficient of A6061 aluminum matrix composite reinforced with alumina particles, *Wear*, 2007, 263, 939-948.
2. M. Kok, K. Ozdin, Wear resistance of aluminum alloy and its composites reinforced by Al₂O₃ particles, *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 83, 301-309.
3. G. B. Veeresh Kumar, C. S. P. Rao, N. Selvaraj, Mechanical and tribological behaviour of particle reinforced aluminum metal matrix composites – a review, *Journal of Mineral Materials Characterization Engineering*, 2011, 10, 59-91.
4. R. Tyagi, Synthesis and tribological characterization of in situ cast Al-TiC composites, *Wear*, 2005, 259, 569-576.
5. G. Ranganath, S. C. Sharma, M. Krishna, Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminum metal matrix composites, *Wear*, 2001, 251, 1408-1413.
6. A. Lekatou, A. E. Karantzalis, A. Evangelou, V. Gousia, G. Kaptay, Z. Gacsi, P. Baumli, A. Simon, Aluminum reinforced by TiC and WC nanoparticles (ex-situ) and aluminide particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behaviour, 2015, *Materials & Design*, 65, 1121-1135.
7. V. Gousia, A. Tsioukis, A. Lekatou, A. E. Karantzalis, Al-MoSi₂ composite materials: analysis of microstructure, sliding wear, solid particle erosion, and aqueous corrosion, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25, 3107-3120.
8. A. P. Sannino, H. J. Rack, Dry sliding wear of discontinuously reinforced aluminum composites: review and discussion, *Wear*, 1995, 189, 1-19.
9. G. B. V. Kumar, C. S. P. Rao, N. Selvaraj, Mechanical and tribological behavior of particulate reinforced aluminum metal matrix composites- a review, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2011, 10, 59-92.
10. R. L. Deuis, C. Subramanian, J. M. Yellup, Dry sliding wear of aluminum composites- A review, *Composites Science and Technology*, 1997, 57, 415-435.
11. J. M. Wu, Z. Z. Li, Contributions of the particulate reinforcement to dry sliding wear resistance of rapidly solidified Al-Ti alloys, *Wear*, 2000, 244, 147-153.
12. S. Mohan, S. Srivastava, Surface behaviour of as-Cast Al-Fe intermetallic composites, *Tribology Letters*, 2006, 22, 45-51.
13. S. Zhang, Y. Zhao, G. Chen, X. Cheng, Microstructures and dry sliding wear properties of in situ (Al₃Zr + ZrB₂)/ Al composites, *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 184, 201-208.

14. H. B. Michael Rajan, S. Ramabalan, I. Dinaharan, S. J. Vijay, Effect of TiB₂ content and temperature on sliding wear behaviour of AA7075/TiB₂ in situ aluminum cast composites, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2014, 14, 72-79.
15. A.D. Sarkar, Friction and wear, *London: Academic Press*, 1980.
16. P. N. Bindumadhavan, H. K. Wah, O. Prabhakar, Dual particle size (DPS) composites: effect on wear and mechanical properties of particulate matrix composites, *Wear*, 2001, 248, 112-120.
17. S. Chung, B. H. Hwang, A microstructural study of the wear behaviour of SiC/Al composites, *Tribology International*, 1994, 27, 307-314.
18. B. Venkataraman, G. Sundararajan, The sliding wear behaviour of Al-SiC particulate composites– II. The characterization of subsurface deformation and correlation with wear behaviour, *Acta Materialia*, 1996, 44, 461-473.
19. B. Venkataraman, G. Sundararajan, The sliding wear behaviour of Al-SiC particulate composites-I. Macrobehaviour, *Acta Materialia*, 1996, 44, 451-461.
20. A. Mandal, B. S. Murty, M. Chakraborty, Sliding wear behaviour of T6 treated A356-TiB₂ in-situ composites, *Wear*, 2009, 266, 867-872.
21. A. Mandal, M. Chakraborty, B. S. Murty, Effect of TiB₂ particles on sliding wear behaviour of Al-4Cu alloy, *Wear*, 2007, 262, 160-167.
22. A. Lekatou, D. Sioulas, A. E. Karantzalis, D. Grimanelis, A comparative study on the microstructure and surface property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional WC-Co powders HVOF-sprayed on Al7075, *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276, 539-556.
23. Q. Yang, T. Senda, A. Ohmori, Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings, *Wear*, 2003, 254, 23-34.
24. J. M. Guilemany, J. M. Miguel, S. Vizcaino, F. Climent, Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behaviour of WC-Co coatings obtained by thermal spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2001, 140, 141-146.
25. S. Kumar, M. Chakraborty, V. Subramanya Sarma, B. S. Murty, Tensile and wear behaviour of *in-situ* Al-7Si/TiB₂ particulate composites, *Wear*, 2008, 265, 134-142.
26. N. Kumar, G. Gautam, R. K. Gautam, A. Mohan, S. Mohan, Wear, friction and profilometer studies of in situ AA5052/ZrB₂ composites, *Tribology International*, 2016, 97, 313-326.
27. G. Gautam, A. K. Ghose, I. Chakraborty, Tensile and dry sliding wear behavior of *in-situ* Al₃Zr + Al₂O₃- reinforced aluminum metal matrix composites, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46, 5952-5961.

ΜΕΡΟΣ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

10.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ Al-7%Co

- Κράματα Al-7 %κ.β. Co παρασκευάστηκαν επιτυχώς με χύτευση, τήξη τόξου και κονεομεταλλουργία. Σε όλες τις περιπτώσεις η μικροδομή αποτελούνταν από τη μήτρα αλουμινίου και την ενδομεταλλική ένωση Al_9Co_2 .
- Η μικροδομή του χυτού κράματος αποτελούνταν από αδρομερείς προευτηκτικές «λεπίδες» της Al_9Co_2 καθώς και ευτηκτικές «βελόνες» $Al_3(Fe,Co)$ και $Al_9(Co,Fe)_2$. Η μικροδομή του κράματος που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου ήταν κυρίως ευτηκτική με την Al_9Co_2 να σχηματίζει αποικίες παράλληλων επιμηκών πλακιδίων. Η μικροδομή χαρακτηρίζεται από εκλεπτυσμένη μορφολογία με έντονη κατευθυντικότητα. Το κράμα που παρασκευάστηκε με κονεομεταλλουργία αποτελούνταν από σφαιρικά αδρομερή συσσωματώματα της Al_9Co_2 , εντός της μήτρας αλουμινίου ενώ παρατηρήθηκε και σχετικά υψηλό μικροπορώδες και οξειδωση.
- Όλα τα εξεταζόμενα κράματα Al-7 %κ.β. Co εμφάνισαν χαμηλή επιδεκτικότητα σε τοπικές μορφές διάβρωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl σε θερμοκρασία δωματίου. Η τοπική διάβρωση σχετίζεται με διάβρωση οπών της μήτρας αλουμινίου που εξελίχθηκε σε διάβρωση χαραγών στη διεπιφάνεια των φάσεων Al/ Al_9Co_2 . Το κράμα που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε την υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση λόγω του χαμηλότερου πορώδους, της διάλυσης κοβαλτίου στη μήτρα αλουμινίου, της υψηλότερης ειδικής επιφάνειας της Al_9Co_2 και του πολύ πυκνού δικτύου της ενδομεταλλικής ένωσης που δημιουργεί φραγμό στην εισχώρηση του ηλεκτρολύτη. Το κράμα που παρασκευάστηκε με κονεομεταλλουργία εμφάνισε τη χαμηλότερη αντίσταση σε διάβρωση λόγω του σχετικά υψηλού πορώδους και της οξειδωσης.
- Τα κράματα Al-7 %κ.β. Co εμφάνισαν σημαντικά υψηλότερη αντίσταση σε φθορά ολίσθησης σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που αποδίδεται στην ενισχυτική δράση της Al_9Co_2 που καθυστερεί τα φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας. Το κράμα Al-7 %κ.β. Co που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε υψηλότερη αντίσταση σε φθορά ολίσθησης σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό, γεγονός

που αποδόθηκε στην πιο εκλεπτυσμένη μικροδομή, και την πιο πυκνή κατανομή της ενδομεταλλικής ένωσης.

- Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο που παρασκευάστηκε με τήξη τόξου εμφάνισε υψηλότερη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με το αντίστοιχο χυτό, λόγω του μικρότερου μεγέθους κόκκων.

10.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

- Παρασκευάστηκαν με επιτυχία τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co, Al-7 %κ.β. Co, Al-10 %κ.β. Co, Al-15 %κ.β. Co, Al-20 %κ.β. Co με την τεχνική της τήξης τόξου.
- Η μικροδομή όλων των κραμάτων, ανεξάρτητα της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο, αποτελούνταν από τη μήτρα Al και την ενδομεταλλική ένωση Al_9Co_2 .
- Στις χαμηλότερες συστάσεις μέχρι και για περιεκτικότητα κοβαλτίου 10 %κ.β. Co, η μικροδομή είναι σχεδόν αποκλειστικά ευτηκτική. Το κράμα Al-15 %κ.β. Co εμφάνισε μικτή ευτηκτική και προευτηκτική μικροδομή. Στο κράμα Al-20 %κ.β. Co η μικροδομή είναι κυρίως προευτηκτική. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε στην Al_9Co_2 που αποτελεί πολύπλοκο μεταλλικό κράμα και εμφανίζει χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Έτσι, στις υψηλότερες συστάσεις κοβαλτίου ευνοείται ο σχηματισμός προευτηκτικής μορφολογίας.
- Σε όλες τις περιπτώσεις εντοπίστηκαν ποσότητες κοβαλτίου διαλυμένες στη μήτρα αλουμινίου, πολύ μεγαλύτερες από τη μέγιστη διαλυτότητα του κοβαλτίου στο αλουμίνιο σε συνθήκες ισορροπίας που είναι ασήμαντη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ταχεία ψύξη που λαμβάνει χώρα κατά την παρασκευή και οδηγεί στο σχηματισμό μικροδομών εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας.
- Η αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο οδήγησε σε αύξηση της έκτασης της Al_9Co_2 και σε αύξηση του κοβαλτίου που βρέθηκε διαλυμένο εντός της μήτρας αλουμινίου.
- Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε κοβάλτιο των κραμάτων Al-Co, τόσο αυξάνει η σκληρότητά τους και η μικροσκληρότητα της μήτρας αλουμινίου.

10.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΕΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 3,5% NaCl

- Όλα τα εξεταζόμενα κράματα Al-Co (2, 5, 7, 10, 15, 20 %κ.β. Co) εμφάνισαν παρόμοιες καμπύλες κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl, ενδεικτικό των παρόμοιων μηχανισμών διάβρωσης που λαμβάνουν χώρα.
- Ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο, όλα τα κράματα Al-Co εμφάνισαν υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Η τοπική διάβρωση συσχετίστηκε με διάβρωση οπών της μήτρας αλουμινίου. Τα κράματα Al-Co επέδειξαν σημαντικά υψηλότερη αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο.
- Τα κράματα Al-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο, εμφάνισαν ελαφρώς υψηλότερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με τις υψηλότερες συστάσεις, κυρίως όσον αφορά την πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης και την πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης.
- Κατά την ορθή ανοδική πόλωση των κραμάτων Al-Co παρατηρούνται 4 στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα ανοδική διάλυση της μήτρας αλουμινίου. Κατά το δεύτερο στάδιο ο ρυθμός αύξησης της πυκνότητας ρεύματος μειώνεται έντονα και εμφανίζει τάση σταθεροποίησης, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια της μήτρας αλουμινίου. Στο τρίτο στάδιο παρατηρείται απότομη και έντονη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος που αποδίδεται σε διάβρωση οπών και χαραγών της μήτρας αλουμινίου. Στα υψηλότερα δυναμικά του τρίτου σταδίου λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και οξειδωση της φάσης Al_3Co_2 . Κατά το τέταρτο στάδιο, η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε πολύ υψηλές τιμές, γεγονός που αποδίδεται στην εναπόθεση ασταθών προϊόντων διάβρωσης στις δημιουργηθείσες οπές και χαραγές.

10.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΕΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 1M H₂SO₄

- Κατά την αξιολόγηση των κραμάτων Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co αυτά εμφανίζουν παρόμοιες καμπύλες πόλωσης. Στο ανοδικό κομμάτι της ορθής πόλωσης παρατηρούνται δυο στάδια: ένα στάδιο ενεργής διάβρωσης που ακολουθείται από ένα στάδιο σταθεροποίησης της πυκνότητας ρεύματος με εύρος πάνω από 1000 mV.
- Όσον αφορά τα κράματα Al-Co με σύσταση 7, 10, 15, 20 %κ.β. Co, αυτά επέδειξαν παρόμοιες καμπύλες πόλωσης. Το ανοδικό κομμάτι της ορθής πόλωσης χωρίζεται σε τέσσερα στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, παρατηρείται ένα στάδιο ενεργής διάβρωσης που σχετίζεται με τη διάβρωση της μήτρας αλουμινίου. Κατά το δεύτερο στάδιο, η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται λόγω της παθητικοποίησης της μήτρας αλουμινίου. Σε αυτό το στάδιο παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η περιεκτικότητα των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο μειώνεται η πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης. Αυτό ωφελείται στο γεγονός ότι με την αύξηση του ποσοστού κοβαλτίου, αυξάνει η ποσότητα διαλυμένου κοβαλτίου στη μήτρα. Τα μεταβατικά μέταλλα συμμετέχουν στη δομή του οξειδίου και το σταθεροποιούν. Στο τρίτο στάδιο παρατηρείται μια μικρή αύξηση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας ρεύματος λόγω του μετασχηματισμού του Co(OH)₂ σε Co₃O₄. Στο τέταρτο στάδιο λαμβάνουν χώρα δυο ταυτόχρονες διεργασίες παθητικοποίησης, τόσο της μήτρας αλουμινίου, όσο και της ενδομεταλλικής ένωσης Al₉Co₂.
- Όλα τα κράματα Al-Co εμφανίζουν υψηλή αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης σε περιβάλλον 1M H₂SO₄ με τις συστάσεις άνω του 7 %κ.β. Co να εμφανίζουν ακόμα υψηλότερη αντίσταση σε τοπικές μορφές διάβρωσης.
- Η αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο στα κράματα Al-Co οδηγεί σε μικρή μείωση της θερμοδυναμικής τάσης για διάβρωση. Επιπρόσθετα, όσον αφορά την κινητική της διάβρωσης, τα κράματα Al-2 %κ.β. Co, Al-5 %κ.β. Co εμφανίζουν ελαφρώς βραδύτερη κινητική της διάβρωσης σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Το κράμα Al-7 %κ.β. Co εμφανίζει βραδύτερη κινητική της διάβρωσης σε σχέση με τις χαμηλότερες συστάσεις και το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε κοβάλτιο δεν φαίνεται να οδηγεί σε περαιτέρω επιβράδυνση της κινητικής της διάβρωσης.

- Η συμπεριφορά σε διάβρωση του εμπορικά καθαρού αλουμινίου σε θειικό οξύ, δεν έδειξε να επηρεάζεται από τη μέθοδο παρασκευής.
- Αξιοσημείωτο είναι ότι τα εξεταζόμενα κράματα Al-Co εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με τον ωστενιτικό ανοξείδωτο χάλυβα 316L, και ελαφρώς χειρότερη αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με εμπορικά καθαρό τιτάνιο.

10.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΦΘΟΡΑ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ-ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ ΠΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΗΞΗ ΤΟΞΟΥ

- Κατά την αξιολόγηση της αντίστασης σε φθορά ολίσθησης των κραμάτων Al-Co (2-20 %κ.β. Co) που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου και τη σύγκρισή τους με εμπορικά καθαρό αλουμίνιο προέκυψε ότι τα κράματα Al-Co εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερη απώλεια μάζας και χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς. Αξιοσημείωτο είναι ότι τα κράματα Al-Co εμφανίζουν υψηλότερη αντίσταση σε φθορά ολίσθησης σε σχέση με ευρέως χρησιμοποιούμενα εμπορικά κράματα αλουμινίου (Al6060, A356, Al7075, Al7075-T6).
- Όσο αυξάνει η περιεκτικότητά των κραμάτων Al-Co σε κοβάλτιο και άρα η έκταση της ενδομεταλλικής ένωσης παρατηρείται μείωση του ρυθμού φθοράς. Η συμπεριφορά αυτή για τις συστάσεις 2-10 %κ.β. Co, μπορεί να συσχετιστεί με την ευεργετική δράση της Al_3Co_2 η οποία δύναται να καθυστερήσει/ αναστείλει την πλαστική παραμόρφωση της μήτρας μειώνοντας το φορτίο που μεταφέρεται στη μήτρα. Επιπλέον μειώνει την επιφάνεια επαφής μήτρας/ αντιμαχόμενου σώματος και προσδίδει θερμική σταθερότητα στη μήτρα. Ο σχηματισμός στερεού διαλύματος στη μήτρα αλουμινίου φέρεται να ενισχύει περαιτέρω την αντίσταση σε φθορά των κραμάτων Al-Co. Στις υψηλότερες συστάσεις, (15, 20 %κ.β. Co), η μείωση του ρυθμού φθοράς οφείλεται κυρίως στη μεγάλη έκταση της Al_3Co_2 και στη μικρή έκταση της επιλεκτικής οδού φθοράς (μήτρα Al). Επίσης, σε αυτές τις συστάσεις, η φάση Al ενισχύεται σημαντικά λόγω του υπερκορεσμού σε κοβάλτιο.
- Αξίζει να σημειωθεί ότι το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, αλλά και τα κράματα Al-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε κοβάλτιο (2-7 %κ.β. Co), εμφάνισαν τη μορφολογία «λόφων»-«κοιλιάδων». Έτσι, η τροχιά φθοράς φαίνεται να είναι πιο πλατιά στην περιοχή των «λόφων» και πιο στενή στην περιοχή των «κοιλιάδων». Αυτή η μορφολογία σχετίζεται με έντονη πλαστική παραμόρφωση της μαλακής μήτρας μπροστά από το αντιμαχόμενο σώμα, με αποτέλεσμα να προκαλείται σημαντική ροή υλικού, σε καθετή και παράλληλη διεύθυνση σε σχέση με τη διεύθυνση ολίσθησης.

- Όσον αφορά το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου εμφάνισαν χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς σε σχέση με τα αντίστοιχα που παρασκευάστηκαν με χύτευση και έλαση. Αυτό αποδίδεται στο μικρότερο μέγεθος κόκκων που δημιουργεί περισσότερα εμπόδια στην κίνηση των διαταραχών και στη διάδοση των ρωγμών.
- Κατά την εξέταση των ίχνων φθοράς προέκυψε ότι τα κράματα Al-Co εμφανίζουν πιο στενά ίχνη φθοράς σε σχέση με το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο. Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε κοβάλτιο των κραμάτων Al-Co, μειώνεται το πλάτος του ίχνους φθοράς, η μορφολογία «λόφων-κοιλιάδων», η τραχύτητα στα άκρα του ίχνους φθοράς και οι ενδείξεις πλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

11.1 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Μελέτη της αντίστασης σε διάβρωση των κραμάτων Al-Co σε διαφορετικά υδατικά περιβάλλοντα όπως HNO_3 , HCl , NaOH .
- Αξιολόγηση της αντίστασης σε φθορά ολίσθησης των κραμάτων Al-Co σε υψηλές θερμοκρασίες, υπό συνθήκες λίπανσης καθώς και με τη χρήση διαφορετικών αντιμαχόμενων σωμάτων (Al_2O_3 , Si_3N_4).
- Παρασκευή κραμάτων Al-Co διαφόρων συστάσεων με τη μέθοδο της κωνομεταλλουργίας, αξιολόγηση της μικροδομής και της αντίστασης σε επιφανειακή υποβάθμιση. Συσχέτιση της παρατηρούμενης συμπεριφοράς με εκείνη που παρατηρήθηκε στα κράματα Al-Co που παρασκευάστηκαν με τήξη τόξου.
- Παρασκευή με τη μέθοδο της τήξης τόξου κραμάτων Al-Co με χαμηλή περιεκτικότητα σε Co με υψηλό ρυθμό απόψυξης, έτσι ώστε όλο το κοβάλτιο να διαλυθεί εντός της μήτρας αλουμινίου. Στη συνέχεια αναθέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες για διαφορετικά χρονικά διαστήματα έτσι ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα να λάβει χώρα μετασχηματισμός του υπέρκορου Co σε κάποια άλλη φάση (γήρανση).
- Διερεύνηση της πιθανότητας να υπάρξει επιπλέον εκλέπτυνση κόκκων κατά την παρασκευή κραμάτων Al-Co με τήξη τόξου με την προσθήκη TiB_2 . Επιπλέον δύναται να διερευνηθεί η επίδραση μικρής ποσότητας κεραμικής ενίσχυσης (TiC , WC) στην ισχυροποίηση κραμάτων Al-Co χαμηλής περιεκτικότητας σε κοβάλτιο.
- Δύναται να μελετηθεί η περαιτέρω βελτίωση της αντίστασης σε επιφανειακή υποβάθμιση των κραμάτων Al-Co με κατεργασίες όπως η επιφανειακή τήξη με laser.
- Παρασκευή με τη μέθοδο της τήξης τόξου στοιχειομετρικών ενδομεταλλικών ενώσεων (Al_9Co_2 , $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, Al_3Co , Al_5Co_2) του συστήματος Al-Co και παρασκευή συνθέτων μήτρας αλουμινίου με τη χρήση των τεχνικών της χύτευσης και της κωνομεταλλουργίας. Διερεύνηση της μικροδομής των παραχθέντων συνθέτων καθώς και της αντίστασής τους σε διάβρωση και φθορά.
- Εναπόθεση επικαλύψεων με βάση τις ενδομεταλλικές ενώσεις του συστήματος Al-Co είτε με τη χρήση στοιχειακών κόνεων (τεχνική CAFSY) είτε με τη χρήση προκραματωμένων κόνεων σε διάφορα υποστρώματα με θερμικούς ψεκασμούς.

Αξιολόγηση της μικροδομής της επικάλυψης και της αντίστασής της σε επιφανειακή υποβάθμιση.

- Μελέτη και άλλων διμερών συστημάτων αλουμινίου με μεταβατικά μέταλλα που δεν έχουν ερευνηθεί επαρκώς όπως: Al-Cr, Al-Mn, Al-V, Al-Zr, Al-Nb, Al-Ta, Al-Sc. Αυτά τα κράματα δύναται να παρασκευαστούν με τήξη τόξου και κωνομεταλλουργία, να μελετηθεί η μικροδομή τους και η αντίστασή τους σε επιφανειακή υποβάθμιση.
- Κραμάτωση της μήτρας Al με μικρές ποσότητες Zr, Ti, Cr, για την αύξηση της ολκιμότητας του εν τω γεννάσθαι συστήματος Al-Al₉Co₂ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.